



**UNIVERSIDAD DE SONORA
DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

**ADSORCIÓN DE ARSÉNICO EN ZEOLITA
NATURAL (CHABAZITA) PRETRATADA**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL GRADO DE:

MAESTRO EN CIENCIAS DE LA INGENIERÍA

PRESENTA:

FLÉRIDA ADRIANA MEJÍA ZAMUDIO.

HERMOSILLO, SONORA

FEBRERO 2008.

Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

UNIVERSIDAD DE SONORA

APROBACION DEL JURADO

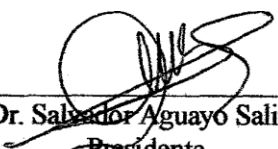
de la tesis presentada por:

FLÉRIDA ADRIANA MEJÍA ZAMUDIO

Esta tesis ha sido revisada por cada uno de los miembros del Jurado y por mayoría de votos la han encontrado satisfactoria.

24-Enero-2008

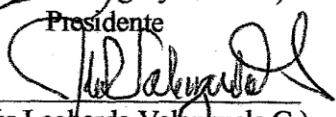
Fecha



(Dr. Salvador Aguayo Salinas)
Presidente

24-Enero-2008

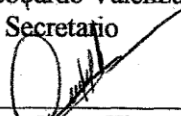
Fecha



(Dr. Jesús Leobardo Valenzuela G.)
Secretario

24-Enero-2008

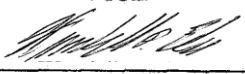
Fecha



(Dr. Diana Meza Figueroa)
Vocal

19-febrero-2008

Fecha



(Dr. Wendell Phillips Ela)
Sinodal Externo

UNIVERSIDAD DE SONORA

AUTORIZACION DEL EXAMEN DE GRADO

Febrero 8, de 2008.

Por la presente se hace constar que el estudiante **FLERIDA ADRIANA MEJIA ZAMUDIO**, ha cumplido satisfactoriamente con los requisitos académicos correspondientes para la realización del Examen de Grado del programa de Maestría en Ciencias de la Ingeniería.



DR. MANUEL PEREZ TELLO
COORDINADOR
POSGRADO EN CIENCIAS DE LA INGENIERIA

RESUMEN

La contaminación del agua potable con arsénico puede considerarse en la actualidad como una problemática mundial, ya que afecta un sin número de comunidades. Las cuales ingieren agua con concentraciones de arsénico superiores a $0.05 \text{ mg As L}^{-1}$, lo que representa un grave problema de salud pública.

Este trabajo presenta el desarrollo de una metodología para pre-tratar una zeolita natural (chabazita), con óxido de magnesio para remover arsénico de agua para consumo humano.

La caracterización para la zeolita natural como pre-tratada, muestra que no hay cambios significativos en la forma cristalina y composición química. Sin embargo en su morfología la zeolita pre-tratada presentó un incremento de magnesio, asociándolo a la deposición de óxido de magnesio durante el pre-tratamiento.

El óxido de magnesio se ha considerado como un adsorbente muy eficiente para remover arsénico del agua. Por lo tanto los resultados del diseño de experimentos realizado, determino eficiencias superiores a un 90% de As(V) adsorbido. Así también los parámetros más significativos durante la adsorción de arsénico fueron las concentraciones iniciales de arsénico y relación sólido/líquido.

Los datos experimentales se ajustan de mejor forma a la Isoterma de Freundlich, alcanzando una capacidad de adsorción de 20.17 mg/g .

ABSTRACT

The arsenic-pollution of drinking water is a problem which affects a lot of communities around the world and causes that people ingest water with high content of arsenic (above than 0.05 mg L^{-1}). In this way, they develop some diseases representing a serious public health problem.

The aim of this study was to develop a methodology to modify a natural zeolite (chabazite), with magnesium oxide in order to remove arsenic from water for human consumption.

The natural zeolite characterization and pre-ried, showed that there was not significant changes in the crystalline and chemical composition. However, an increase of magnesium was detected in the pretreated zeolite morphology related to the magnesium oxide remanent during the pre-treatment.

The magnesium oxide was considered as a very efficient adsorbent in removing of arsenic from the water. The efficiencies of this process was higher than 90% of As(V). In the same way, the most significant parameters during the arsenic adsorption were the initial concentrations of arsenic and relationship solid/ liquid.

The experimental data were adjusted to the Freundlich isotherm, reaching 20.17 mg/g for the capability of adsorption.

DEDICATORIA

A **Dios** por darme las herramientas para poder realizarme como profesionista y como persona.

A mis **Padres** con cariño, por ser la base de mi formación dándome su confianza y apoyo en cada etapa de mi vida.

A mis **Hermanos: Martha, Nayélee y Jorge** por su ejemplo, consejos y apoyo en cada proyecto.

A mi **Novio** Manuel Benítez Arana por todo su apoyo incondicional, paciencia y amor.

A las **Familias** Zamora Mejía, León Mejía y Mejía Padilla por siempre estar presentes apoyándome.

A la **Familia** Benítez Arana por que me hay apoyado e impulsado en este proyecto.

A **mis Amigos:** Conny, Sandra, Pancho y Adriana por estar conmigo en cada meta cumplida.

TABLA DE CONTENIDO

	Página
RESUMEN.....	iv
ABSTRACT.....	v
LISTA DE FIGURAS.....	ix
LISTA DE TABLAS.....	xi
AGRADECIMIENTOS.....	xii
1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS.....	1
1.1. Introducción.....	1
1.2. Objetivos.....	2
1.2.1. Objetivo General.....	2
1.2.2. Objetivos Específicos.....	2
2. REVISION BIBLIOGRÁFICA.....	3
2.1. Arsénico en Agua.....	3
2.2. Tecnologías para Remoción de Arsénico.....	8
2.3. Conceptos de Adsorción.....	10
2.3.1. Modelo de Langmuir.....	10
2.3.2. Modelo de Freundlich.....	11
2.4. Zeolitas.....	11
2.5. Adsorción de Arsénico con Zeolitas.....	13
2.6. Diseño de Experimentos Utilizando el Método de Superficie de Respuesta	17

3. METODOLOGÍA.....	19
3.1. Materiales y Equipos.....	19
3.1.1. Análisis de Arsénico.....	19
3.1.2. Caracterización de la Zeolita.....	19
3.2. Desarrollo de Experimentos de Adsorción.....	20
3.2.1. Preparación de la Zeolita Pre-tratada.....	20
3.2.2. Diseño de Experimentos Utilizando JMP IN.....	22
3.4. Pruebas de Adsorción.....	24
3.5. Isotermas de Adsorción.....	24
4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	25
4.1. Análisis de la Caracterización de la Zeolita Natural y Pre-tratada.....	25
4.1.1. Análisis de Composición Química.....	25
4.1.2. Análisis de Rayos-X.....	27
4.1.3. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB).....	29
4.1.4. Potencial Zeta.....	35
4.2. Adsorción de Arsénico.....	37
4.2.1. Comportamiento de los Parámetros de Adsorción.....	39
4.3. Análisis de las Isotermas de Adsorción.....	47
5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	51
5.1. Conclusiones.....	51
5.2. Recomendaciones.....	52
APÉNDICES.....	53
A. Diseño de Experimentos del Programa JMP IN 5.1.....	53
B. Tablas de Resultados Experimentales.....	59
BIBLIOGRAFÍA.....	63

LISTA DE FIGURAS

Figura	Página
1	Diagrama Eh-pH del sistema As-H ₂ O [22].....7
2	Estructura cristalina de la chabazita $Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 18H_2O$ [28].....12
3	Remoción de arsénico con diversos compuestos [40].....16
4	Esquema de preparación de la zeolita pre-tratada.....21
5	Representación del diseño para dos tratamientos factoriales y la respuesta23
6	Difracción de rayos-X para zeolita natural chabazita (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP).....28
7	(a) Micrografía de MEB de zeolita natural. (b) Espectro EDX.....30
8	(a) Micrografía de MEB de zeolita pre-tratada. (b) Espectro EDX.....33
9	Potencial Zeta de la zeolita natural (ZSP) y pre-tratada (ZP), en función del pH, a una temperatura de ± 26.6 °C.....36
10	Efecto del tiempo de contacto con el porcentaje de arsénico adsorbido para zeolita natural (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP). Condiciones: 0.5 mg/l; zeolita 1g, pH=7 y Temperatura: 25 °C38
11	Análisis de predicción para los parámetros de adsorción en el programa estadístico JMP IN 5.1 (Apéndice A.9).....40

12	Efecto del pH en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada. Con un tiempo de contacto de 60 min. y 1g de zeolita natural.....	42
13	Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.....	43
14	Efecto de las concentraciones iniciales en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.....	44
15	Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.....	45
16	(a) Curva de nivel y (b) Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta del programa JMP IN 5.1 (Apéndice A.10).....	46
17	Isoterma de adsorción de Langmuir a las dos semanas de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada, a pH=7 y T= ± 25°C.....	49
18	Isoterma de adsorción de Freundlich a las dos semanas de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada a pH=7 y T= ± 25°C.....	50

LISTA DE TABLAS

Tabla		Página
1	Niveles máximos permisibles de concentración de arsénico.....	5
2	Composición química de las zeolitas sin (ZSP) y con pre-tratamiento (ZP).....	26
3	Análisis semi-cuantitativo para zeolita natural.....	31
4	Análisis semi-cuantitativo para zeolita pre-tratada.....	34
5	Parámetros para la adsorción.....	39
6	Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y sus correspondientes coeficientes de correlación.....	48

AGRADECIMIENTOS

Al **Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT)** por su apoyo económico.

A la **Universidad de Sonora**, en especial al Departamento de Ingeniería Química y Metalurgia, así como al Posgrado en Ciencias de la Ingeniería por el apoyo.

Al **Laboratorio Estatal** al Área de Residuos Tóxicos, en especial a **I.Q. Cecilia Siqueiros** por su apoyo para la realización de los análisis de arsénico en sus instalaciones.

A la **Universidad de Arizona**, en especial al Departamento de Ingeniería Química y Ambiental en especial al **Dr. Wendell P. Ela, Dr. Eduardo Saez y M.C. Fernando Alday**. Por contribuir en una parte muy importante de este trabajo, así como en mi crecimiento profesional durante mi estancia en su institución.

Al **M.C. J. L. Servín**, por facilitar la muestra de zeolita y al **M.C. G. T. Munive** por su colaboración en la realización de unos análisis para este trabajo.

Al **Departamento de Geología de la Universidad de Sonora** en especial a la Dr. Diana Meza y Abraham Miranda por su colaboración en la realización de unos análisis.

Al **M.C. Gudelia Figueroa** por su apoyo con el programa estadístico JMP IN.

Al **Dr. Leobardo Valenzuela** por su apoyo y colaboración.

Al **Dr. Salvador Aguayo** por su paciencia y acertada dirección. Así como su apoyo brindado en cada una de las etapas de este trabajo.

CAPITULO 1

1. INTRODUCCIÓN Y OBJETIVOS

1.1. Introducción

El arsénico es un elemento tóxico para el organismo humano. No solo en concentraciones altas, causa efectos agudos que pueden llegar a ser letales, también la exposición durante un largo período a bajas concentraciones relativas de arsénico, tiene efectos negativos crónicos para la salud, como cáncer en la piel por la ingestión prolongada de aguas con arsénico [1]. Así también existen otras fuentes de ingestión como por ejemplo, suelo, plantas alimentos, sedimentos y aire [2].

El arsénico presente tanto en aguas superficiales como subterráneas, constituye una gran amenaza para la salud. La Organización Mundial de la Salud (OMS), la Unión Europea y la Agencia de Protección Ambiental estadounidense (USEPA) y otros organismos internacionales han establecido como límites máximos permisibles de arsénico en agua para consumo concentraciones en el rango de 50 a 10 $\mu\text{g/l}$.

Existen diversas tecnologías para remover arsénico del agua, como coagulación/precipitación [3], osmosis inversa, electrodiálisis [4,5] y adsorción [6]. Así también, se utilizan adsorbentes como son bauxita, hematita, zeolitas, feldespato, laterita, minerales arcillosos y arena cubierta con óxido de hierro o manganeso [7].

Diversos investigadores, han descrito diferentes formas de preparación para zeolitas naturales, con disoluciones de sales o hidróxidos. También han utilizado, compuestos metálicos como adsorbentes selectivos para cationes y aniones como el arsénico de soluciones acuosas. Por ejemplo, el hierro, zirconio, hidróxido de magnesio [8].

El presente trabajo propone desarrollar una metodología para modificar una zeolita natural, tipo chabazita, con hidróxido de magnesio, y determinar la capacidad para disminuir las concentraciones de arsénico en agua para consumo humano. El trabajo estudia el efecto de los parámetros de pH, relación sólido/líquido, concentración inicial de arsénico y tiempo de contacto en el proceso de adsorción.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo General

Desarrollar una metodología para pre-tratar una zeolita natural, chabazita, con óxido de magnesio, y evaluar su capacidad para remover arsénico de agua para consumo humano.

1.2.2. Objetivos Específicos

1. Caracterizar la zeolita natural (chabazita) sin pre-tratar y pre-tratada con óxido de magnesio.
2. Obtención de la isoterma de adsorción de la zeolita natural pre-tratada.
3. Evaluar el efecto de parámetros tales como pH, relación sólido/líquido, concentración inicial de arsénico y tiempo de contacto, en la adsorción de arsénico de agua para consumo humano.

CAPITULO 2

2. REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

2.1. Arsénico en Agua

La contaminación del agua potable con arsénico puede considerarse en la actualidad como una problemática mundial, ya que afecta un sin número de comunidades como por ejemplo, México en la comarca lagunera comprendida en los estados de Coahuila y Durango; Zimapán, Hidalgo; Acámbaro, Guanajuato; Zacatecas, Zacatecas y Huautla, Morelos [9,10]. Así también en otros países de América Latina como Chile y Argentina, en otras regiones del mundo como la India, China, Taiwán y Estados Unidos donde el problema es aún mayor [11].

El arsénico (As) es un elemento muy común en la atmósfera, en rocas y suelos, en la hidrosfera y la biosfera. Es movilizado al medio ambiente a través de una combinación de procesos que incluyen tanto procesos naturales (meteorización, actividad biológica, emisiones volcánicas), así como actividades humanas (actividad minera, uso de combustibles fósiles, uso de pesticidas, herbicidas, desecantes, conservadores de la madera, entre otros) [12].

Las principales rutas de exposición del arsénico pueden ser por ingesta o inhalación, ocasionando afectaciones como alteraciones en la pigmentación de la piel, con efectos secundarios en el sistema nervioso, irritación de los órganos del aparato respiratorio, gastro-intestinal y en casos extremos cáncer en diferentes órganos internos como hígado y riñones. Se ha demostrado que el consumo de una cantidad mínima de arsénico es acumulable en huesos, músculos y piel ocasionando efectos serios en los seres humanos [1].

La Agencia de Protección Ambiental de los Estados Unidos de Norte América (EPA), clasifica al arsénico como cancerígeno en el grupo A, debido a la evidencia de sus efectos adversos sobre la salud. La eliminación natural del organismo humano es por vía urinaria, heces, sudor y epitelio de la piel (descamación), entre otros [13].

Existen valores máximos de concentración permitidos, establecidos, por organizaciones especializadas como la EPA y la Organización Mundial de la Salud (OMS), después de algunos estudios de toxicidad del arsénico y costos de implementación de sistemas de remoción de metales en las plantas potabilizadoras.

En la Tabla 1, se presentan diferentes valores guías para el arsénico establecidos por varios países y/o agencias reguladoras.

Tabla 1. Niveles máximos permisibles de concentración de arsénico.

País/Organización	[As] mg L⁻¹
OMS	0.010 [14]
EUA	0.010 [15]
UE	0.010 [16]
Chile	0.050 [17]
India	0.010 [18]
México	0.025 [19]

La química del arsénico en medio acuoso es compleja y depende de un sin número de factores incluyendo pH y potencial redox (Eh). De acuerdo al diagrama de potencial-pH mostrado en la Figura 1, el arsénico es un elemento más o menos noble, es decir, se requieren condiciones de oxidación y/o reducción moderadas o altas para solubilizarlo. La presencia del oxígeno atmosférico u otro oxidante promueve su disolución [20].

Los estados de oxidación más comunes de arsénico inorgánico en el agua son: arsénico trivalente [As(III), arsenito], encontrado en aguas subterráneas anaerobias y arsénico pentavalente [As(V), arsenato], que prevalece en aguas superficiales. El As(V) se presenta como H_3AsO_4 y sus correspondientes productos de disociación (H_2AsO_4^- , HAsO_4^{2-} y AsO_4^{3-}). El As(III) aparece como H_3AsO_3 y sus correspondientes productos de disociación (H_4AsO_3^+ , H_2AsO_3^- , HAsO_3^{2-} y AsO_3^{3-}), y es considerado el más tóxico [21].

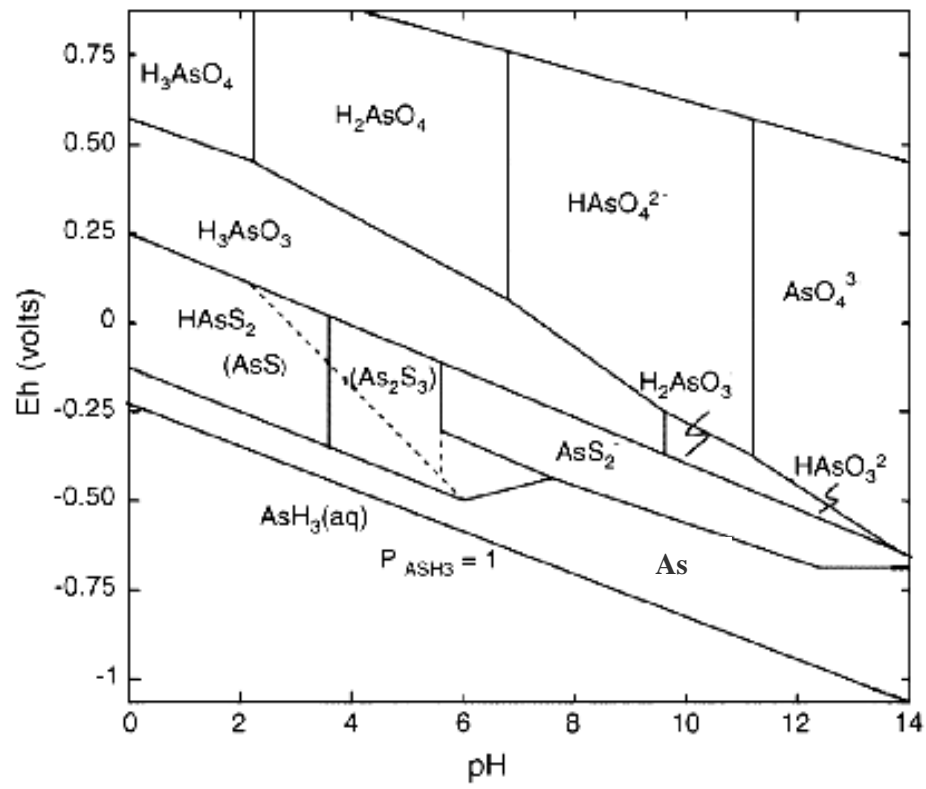


Figura 1. Diagrama Eh-pH del sistema As-H₂O [22].

2.2. Tecnologías para Remoción de Arsénico

Existen algunas tecnologías, con eficiencias que van desde 70 % al 99 % y de los cuales sobresalen las siguientes:

(1) *Coagulación-Precipitación*. La coagulación se refiere al proceso de desestabilización de las partículas suspendidas de modo que se reduzcan las fuerzas de separación entre ellas. La floculación tiene relación con los fenómenos de transporte dentro del líquido para que las partículas hagan contacto. Esto implica la formación de puentes químicos entre partículas, de modo que se forme una malla de coágulos, la cual es tridimensional y porosa. Así se formaría, mediante el crecimiento de partículas coaguladas, un floculo suficientemente grande y pesado como para sedimentar. El término coagulación se refiere a las reacciones que suceden al agregar un reactivo químico (coagulante) en agua, originando productos insolubles. La coagulación comienza al agregar el coagulante al agua y dura fracciones de segundo [3]. Se reconoce a este tratamiento como uno de los más eficientes para la remoción de arsénico, generalmente utiliza sales de aluminio y hierro; para ser económico se recomienda aplicarlo a grandes cantidades de agua.

(2) *Osmosis inversa y Electrodiálisis*. La ósmosis inversa consiste en separar los iones metálicos del efluente haciéndolos pasar a través de una membrana semipermeable a alta presión, de forma que los iones metálicos queden retenidos en la membrana. Este sistema se utiliza en algunos lugares para potabilizar agua, además de los iones metálicos, otros iones, como sales y nitratos, también son separados por la membrana. El costo de la ósmosis inversa es elevado, ya que además de necesitar una gran cantidad de energía, requiere una alta inversión inicial y un costoso mantenimiento debido a que las membranas se han de sustituir frecuentemente. Por eso, este tratamiento se utiliza fundamentalmente para tratar efluentes pequeños y con baja concentración de metal [4].

El método de electrodiálisis consiste en separar iones de un fluido mediante la utilización de membranas selectivas como son las membranas catiónicas y membranas aniónicas. Estas membranas se colocan de forma alterna, constituyendo celdas; al final del apilamiento de membranas se colocan los electrodos (cátodo y ánodo). Al establecer una diferencia de potencial eléctrico, los cationes se mueven hacia el cátodo (electrodo negativo) pero son detenidos por las membranas aniónicas y los aniones migran hacia el ánodo (electrodo positivo) pero son retenidos por las membranas catiónicas. De esta forma, algunas celdas se empobrecen de iones y otras se enriquecen. Este método no es competitivo con respecto a osmosis inversa en cuanto a costos y eficiencia del proceso [5].

(3) *Adsorción*. Es un método donde un sólido se utiliza para eliminar una sustancia soluble del agua, uniéndose a la superficie del sólido mediante fuerzas físicas (fuerzas electrostáticas o de Van der Waals). Se han estudiado diferentes sólidos con alta capacidad de adsorción de arsénico como carbón activado, alúmina activada, arenas, zeolitas naturales, entre otras. La adsorción es un tratamiento muy atractivo por su facilidad de operación aunque puede presentar problemas en la etapa de regeneración y es importante el control de pH. Es una tecnología comercialmente disponible con porcentajes de remoción hasta del 95%, tanto para el tratamiento de aguas residuales con un alto contenido de metales pesados y agua para uso doméstico con contenidos de arsénico apreciables [6].

Existen además otras alternativas, como son medios basados en adsorbentes con hierro y otros óxidos como el hierro modificado con sulfuro, hidróxido férrico granular, óxido férrico, óxido de titanio; también se encuentran los filtros de arena verde (arena cubierta con óxido de hierro o de manganeso) y otros medios como son bauxita, hematita, zeolitas modificadas, feldespato, laterita, minerales arcillosos (bentonita, caolinita, etc.), carbón de hueso, material celulósico, etc [7].

2.3. Conceptos de Adsorción

Los datos de adsorción usualmente se discuten y explican con las isothermas de adsorción. Los modelos más comunes son el de Langmuir y de Freundlinch [23].

2.3.1. Modelo de Langmuir

El modelo de Langmuir puede expresarse de la siguiente forma [24]:

$$q_e = \frac{q_{\max} b C_e}{1 + b C_e} \quad (1)$$

$$q_e = \frac{V}{m} (C_0 - C_e) \text{ mg / g} \quad (2)$$

Donde q_e es unidad de masa del adsorbato entre la masa del adsorbente en el equilibrio (mg/g), q_{\max} y b son constantes de Langmuir, relacionadas con la capacidad máxima de adsorción y energía de adsorción, respectivamente. C_0 y C_e son la concentración inicial y en equilibrio respectivamente (mg/l), V es el volumen de la solución (L) y m es la masa del adsorbente usado (g).

La Ec. (1) en forma lineal tiene la siguiente forma [25]:

$$\frac{1}{q_e} = \frac{1}{q_{\max}} + \frac{1}{b q_{\max}} \frac{1}{C_e} \quad (3)$$

La Ec. (3) se utiliza para analizar datos en el equilibrio trazando $1/q_e$ contra $1/C_e$, obtenido una lineal recta si los datos se juntan a una Isotherma de Langmuir.

2.3.2. Modelo de Freundlich

La Ecuación para las Isotermas de Freundlich puede expresarse de la siguiente forma [26]:

$$q_e = KC_e^{\frac{1}{n}} \quad (4)$$

Donde K es la constante de Freundlich, relacionada con la capacidad de adsorción y $1/n$ es la intensidad de adsorción. C_e y q_e son iguales a las descritas anteriormente. La forma lineal del modelo de Freundlich que corresponde a la Ec. (5), expresada en forma logarítmica es:

$$\log q_e = \log K + \frac{1}{n} \log C_e \quad (5)$$

Graficando $\log q_e$ contra $\log C_e$ se obtiene una línea recta cuando esta se ajusta a una Isoterma de Freundlich.

2.4. Zeolitas

Las zeolitas son aluminosilicatos hidratados de metales alcalinos y alcalinotérreos, tridimensionales, cristalinos, microporosos. Se basan en un esqueleto estructural rígido como el mostrado en la Figura 2, con un gran número de cavidades, de diferentes diámetros, interconectadas, dentro de las cuales pueden encontrarse cationes como Na^+ , K^+ y Ca^+ , además de moléculas intercambiables, como agua. La estructura tridimensional de la zeolita está formada por tetraedros de $[\text{SiO}_4]^{4-}$ y $[\text{AlO}_4]^{5-}$, unidos a través de sus vértices, formando puentes de oxígeno no lineales [27].

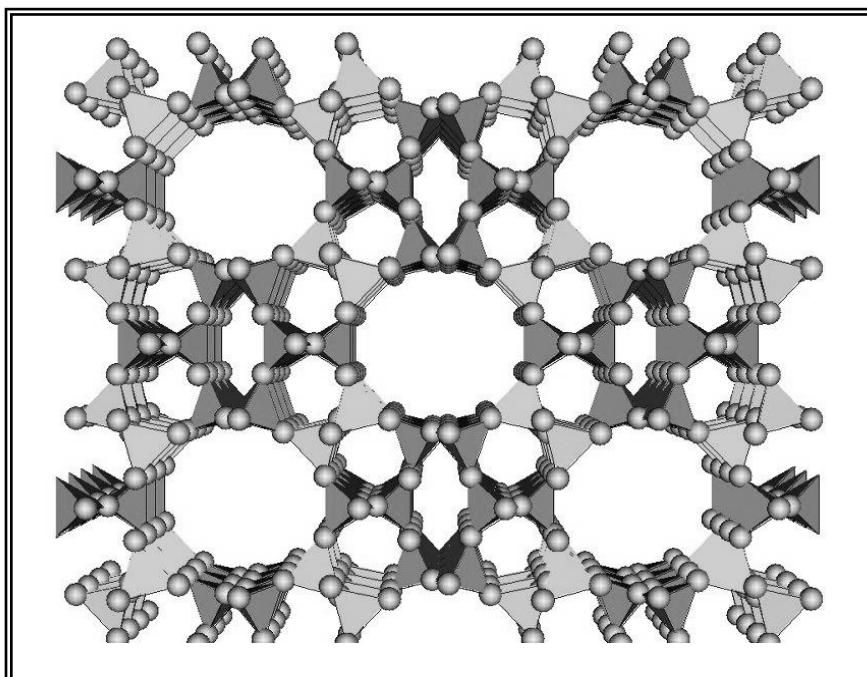


Figura 2. Estructura cristalina de la chabazita $Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 18H_2O$ [28].

Se han caracterizado alrededor de 40 estructuras de zeolitas naturales las cuales se encuentran principalmente en rocas sedimentarias, formadas por cenizas volcánicas. Las más comunes son analcima, chabazita, clinoptilolita, heroinita, ferrierita, mordenita. Asimismo, se han desarrollado más de 150 estructuras sintéticas, entre las más comunes se encuentran las zeolitas A, X, Y y ZMS-5 [29].

Tanto las zeolitas naturales como sintéticas se utilizan comercialmente en importantes aplicaciones industriales como la remoción de metales pesados en efluentes minero metalúrgicos, en el tratamiento ácido de mina [30], para la adsorción de vapores de mercurio, intercambio iónico y tamizaje molecular [31].

2.5. Adsorción de Arsénico con Zeolitas

Las zeolitas naturales se emplean ampliamente, sobre todo para minimizar el impacto de algunos contaminantes en el medio ambiente [32]. Numerosos investigadores han estudiado durante décadas la síntesis de las zeolitas, así como sus estructuras y propiedades. Como resultado, se han obtenido un gran número de patentes sobre la preparación de diferentes tipos de zeolitas y sobre catalizadores basados en ellas, así como toda una serie de aplicaciones industriales de gran interés [33].

Diversos investigadores han reconocido a las zeolitas y a los metales o compuestos metálicos como adsorbentes selectivos para cationes y aniones como el arsénico de soluciones acuosas. Por ejemplo, el hierro, zirconio, hidróxido de magnesio, exhiben selectividad para adsorber arsénico [8]. En la naturaleza se ha observado que los óxidos de hierro tienen una carga superficial positiva en la mayoría de los ambientes geológicos y adsorben preferentemente aniones, lo mismo sucede con el hidróxido de aluminio y las arcillas [34].

Algunos óxidos como MgO, CaO y ZnO, pueden dispersarse en las cavidades de las zeolitas y actuar como centros básicos los cuales constan de átomos de oxígeno de la superficie de los tetraedros $[\text{AlO}_4]^{5-}$, que están cargados negativamente debido a la sustitución isomórfica de Si^{4+} por Al^{3+} [35].

Se han descrito diferentes formas de preparación para zeolitas con óxidos, como el someter a la zeolita a etapas de pre-tratamiento con disoluciones de sales o hidróxidos. Con estos materiales se consiguen centros básicos más fuertes que los propios de la zeolita pero tienen el inconveniente de que se pueden carbonatar fácilmente con el dióxido de carbono (CO_2) atmosférico [36].

Es importante considerar, que la capacidad de intercambio de una zeolita depende de su naturaleza, composición química, pH, características del catión que se intercambia, así como el tipo de yacimiento de zeolita [37,38].

Recientemente, Rivera y Piña [1] desarrollaron un procedimiento para preparar medios acondicionados artificialmente, con un recubrimiento de óxidos de hierro, en una zeolita natural tipo clinoptilolita, para la eliminación de arsénico de agua potable obteniendo resultados de eficiencia de 100%.

Moore et al. [8], proponen adsorber arsénico en hidróxido de magnesio, cementos y/o materiales dopados con zirconio. Los resultados indican que este tipo de materiales son fuertes adsorbentes de arsénico (III) y (V).

La zeolita chabazita modificada con hierro se estudió como adsorbente de arsénico y se considera una zeolita bastante prometedora debido a sus propiedades adsorbentes y bajo costo. Los resultados obtenidos, muestran eficiencias de adsorción de arsénico aproximadamente de un 50%, reportado por Payne et al. [39].

Petkova et al. [40], probaron diversos compuestos para remoción de As(V) entre ellos, zeolita, alúmina calcinada, bauxita, ferro-manganeso, briquetas de manganeso y carbón activado cubierto con óxidos de cobre. Así también con zeolita activada con CuSO_4 o tratadas con soluciones de FeSO_4 , KMnO_4 , NaOCl y MnSO_4 .

En la Figura 3, se observa que los compuestos con mayor capacidad de remoción de arsénico, son los de alto contenido de óxidos de hierro y manganeso como son: el ferro-manganeso, la hematita, el dióxido de manganeso y el carbón activado con sulfato de cobre.

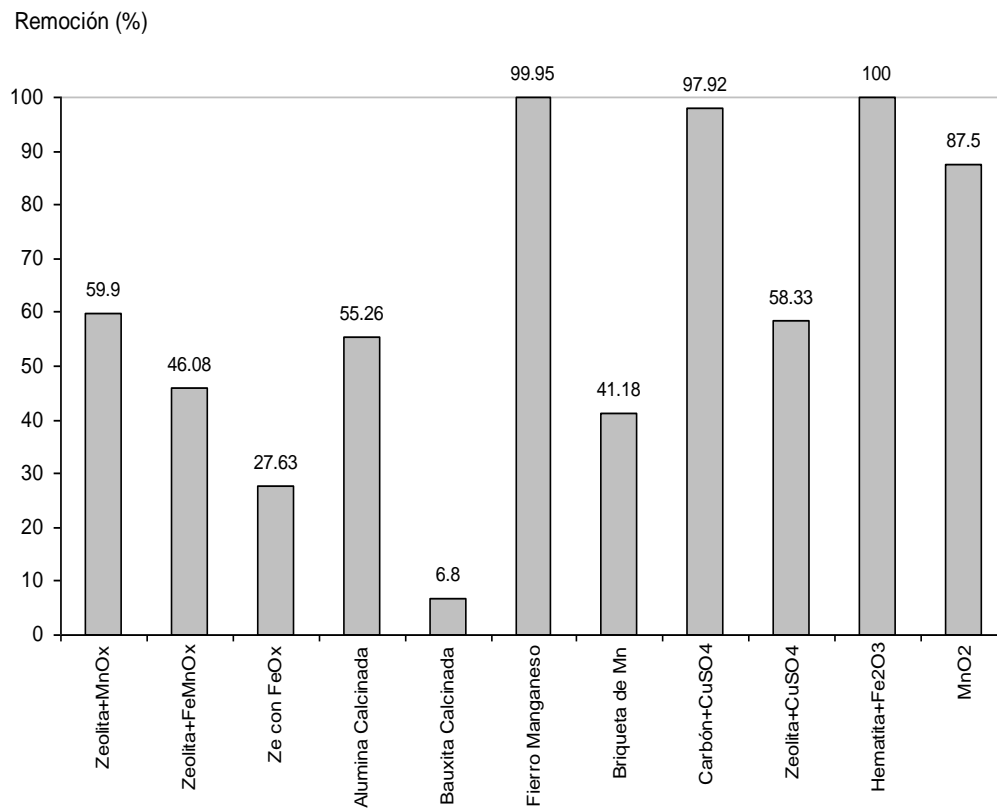


Figura 3. Remoción de arsénico con diversos compuestos [40].

2.6. Diseño de Experimentos Utilizando el Método de Superficie de Respuesta

El diseño de experimentos se puede decir, que es una estrategia experimental y de modelación que permite encontrar condiciones de operación óptimas de un proceso. También es fundamental en la investigación científica ya que nos permite ampliar el conocimiento de un sistema con técnicas estadísticas y de ingeniería [41].

La metodología de superficie de respuesta (MSR), desarrollada por Boy y Wilson es un conjunto de técnicas que permite al investigador inspeccionar una o más respuestas y factores o variables independientes. El objetivo principal de la MSR, es optimizar las respuestas mediante una experimentación secuencial, esto es la aproximación a la región de interés y depende de la información que se obtiene en cada etapa del diseño [42,43].

La representación matemática de los modelos de MSR puede ser de diversas maneras [43]:

A) Modelo de primer orden sin interacciones:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + e \quad (6)$$

B) Modelo de primer orden con interacciones:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + e, \quad (7)$$

C) Modelo de segundo orden:

$$y = \beta_0 + \sum_{i=1}^k \beta_i x_i + \sum_{j=2}^k \sum_{i=1}^{j-1} \beta_{ij} x_i x_j + \sum_{i=1}^k \beta_{ii} x_i^2 + e, \quad (8)$$

donde e representa el ruido o error observado en la respuesta y .

En la metodología de superficie de respuesta, se supone que la variable respuesta y está en función de los niveles de los factores cuantitativos representados por las variables x_1, x_2, \dots, x_k . [41].

Existen varias clases de diseños desarrollados para la aproximación a una superficie de segundo orden, que no requieren tantas combinaciones de tratamiento como los diseños factoriales 3^k , y donde cada uno de ellos tiene ciertas características y propiedades.

Entre estos están los diseños centrales compuestos (DCC) que, son diseños de tratamientos factoriales 2^k con $2k$ combinaciones adicionales llamadas puntos axiales y n_c puntos centrales. Las coordenadas de los puntos axiales de los ejes del factor codificado son $(\pm \alpha, 0, 0, \dots, 0)$, $(0, \pm \alpha, 0, 0, \dots, 0)$, ..., $(0, 0, 0, \dots, \pm \alpha)$ y los puntos centrales son de la forma $(0, 0, 0, \dots, 0)$. Dependiendo de la elección de α en los puntos axiales, el diseño de experimentos puede tener diferentes propiedades como caras centradas ortogonalidad, rotabilidad, y uniformidad [41,43].

CAPITULO 3

3. METODOLOGÍA

3.1. Materiales y Equipo

Todos los productos químicos utilizados son grado reactivo y las soluciones se preparan con agua destilada. Las soluciones de arsénico iniciales, se prepararon con arsenato de sodio ($\text{Na}_2\text{HAsO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, 98%), para obtener concentraciones iniciales de arsénico de 0.05, 0.275 y 0.5 mg/L respectivamente.

3.1.1. Análisis de Arsénico

Las muestras de arsénico se analizaron en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Perkin Elmer 2380 con Generador de Hidruros MHS-10, con una longitud de onda de 193.7 nm y de acuerdo al procedimiento marcado por la NOM-117-SSA1-1994.

3.1.2. Caracterización de la Zeolita

Se llevo a cabo un análisis químico convencional, para la determinación de %Al, % Al_2O_3 y % SiO_2 con técnicas ya establecidas. También la capacidad de intercambio catiónico se determino con el método AS-12 de la NOM-021-SEMARNAT-2000 [44].

El área superficial se determinó por el método de adsorción de nitrógeno (Método BET), con un equipo Micrometrics Gemini 2360 V3.00, con flujo de argón y nitrógeno a 18 psi.

El análisis de Rayos-X se realizó con un Difractómetro de Rayos-X, (D8- ADVANCE), las condiciones de trabajo fueron: radiación de cobre, $\lambda=1.52$, 45 kV y 40 mA.

Las muestras se examinaron con un Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL 5300 (MEB), para observar la morfología y realizar análisis puntuales de elementos en áreas previamente seleccionadas. La distancia de trabajo fue de 8µm y voltaje de aceleración de 15kV.

Se determinó el potencial Zeta con respecto al pH de las zeolitas en un equipo Zeta-meter Sistema 3.0 + utilizando HNO₃, 1M ó NaOH, 1M para el ajuste del pH inicial.

3.2. Desarrollo de Experimentos de Adsorción

3.2.1. Preparación de la Zeolita Pre-tratada

Primeramente, se preparó una solución de HCl 2M, sobresaturada con óxido de magnesio al 98%, en un matraz erlenmeyer de 250 ml. Enseguida se separa la solución del exceso de MgO y se utiliza la solución para la preparación de la zeolita pre-tratada. Por otra parte en otro matraz erlenmeyer de 250 ml se colocaron 10 g de zeolita natural, chabazita, y se mezcló con 100 ml de la solución sobresaturada con MgO, anteriormente preparada. Se dejó agitando por un tiempo de 20 horas, con agitación magnética. Finalmente se filtra la mezcla, y se seca en un horno a una temperatura de 110°C. (Ver Figura 4).

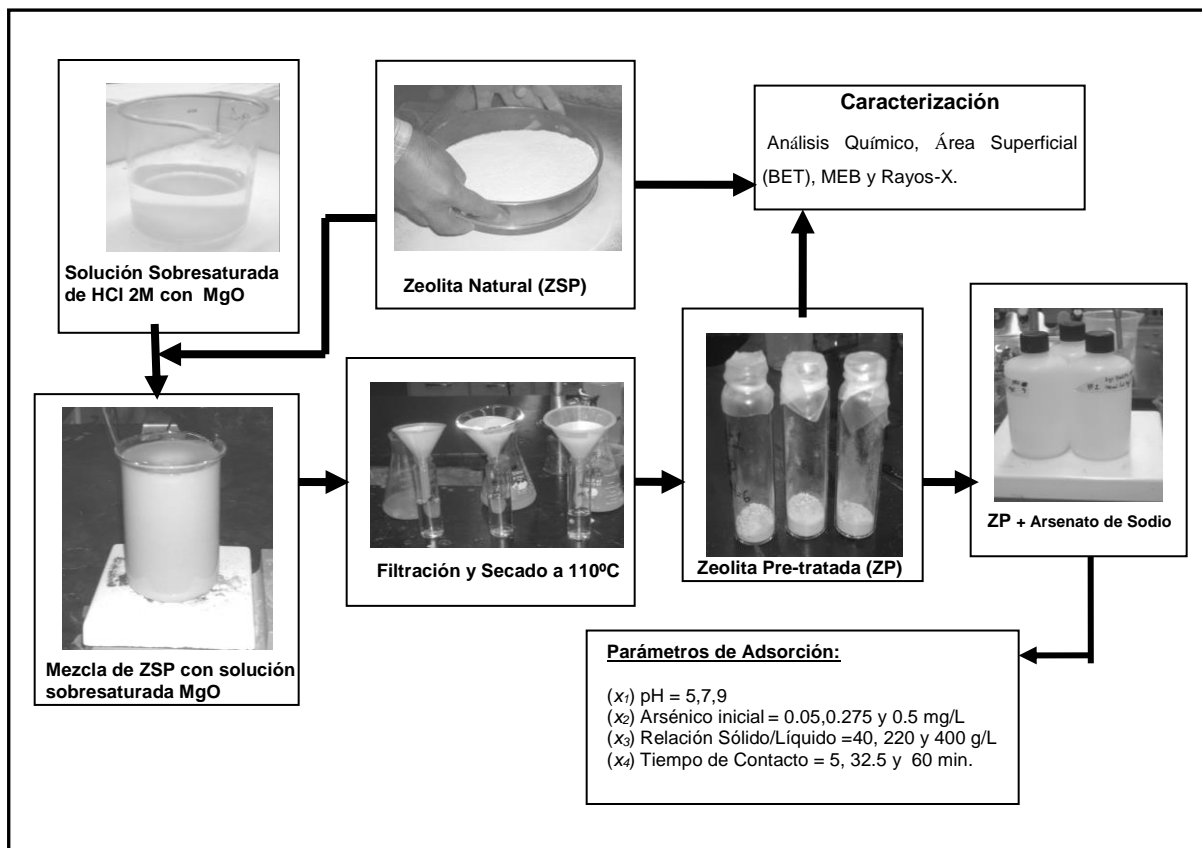


Figura 4. Esquema de preparación de la zeolita pre-tratada.

3.2.2. Diseño de Experimentos Utilizando JMP IN

Se llevó a cabo un diseño de experimentos para el proceso de adsorción de arsénico, con el paquete estadístico JMP IN 5.1, siguiendo una metodología de superficie de respuesta de segundo orden, que corresponde a la Ec.(8) de la sección 2.6 (Pág. 18) con un diseño central compuesto.

Los principales componentes que se tomaron en cuenta para poder ejecutar el programa JMP IN son:

1. Metodología de superficie de respuesta

- Variable de respuesta: Porcentaje de arsénico adsorbido ($y = \% [As]_{ads}$)
 - Maximizar variable de respuesta
- Factores cuantitativos
 - x_1 : pH = 5 y 9
 - x_2 : Arsénico inicial: $[As]_0 = 0.05$ y 0.5 mg/L
 - x_3 : Relación sólido/líquido: S/L = 40 y 400 g/L
 - x_4 : Tiempo de contacto: $t = 5$ y 60 min

2. Diseño central compuesto: 2^4

- Puntos axiales: 8
 - Caras centradas: $\alpha = 1.00$
- Opciones de salida del programa JMP IN 5.1
 - Puntos centrales: 1
 - Numero de replicas: 1
 - Orden de datos: Aleatorio

3. Resultados del programa estadístico JMP IN 5.1

- 50 experimentos (Apéndice A.1)

En la Figura 5, se muestra una representación geométrica para un diseño central compuesto, para dos tratamientos factoriales y la respuesta. Para cada uno de los niveles del diseño de experimentos, se representa de la misma forma.

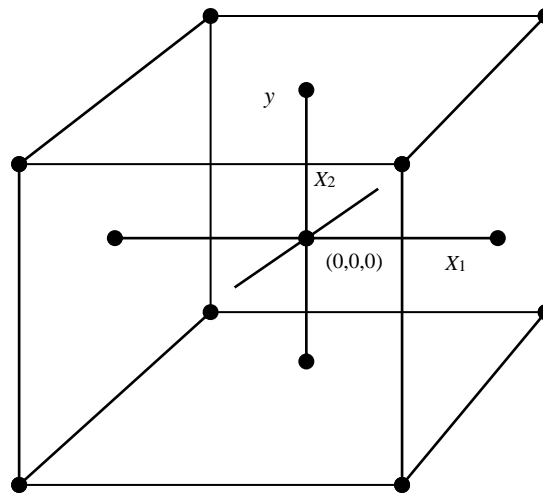


Figura 5. Representación del diseño para dos tratamientos factoriales y la respuesta.

3.4. Pruebas de Adsorción

Se utilizaron tubos de plástico de 50 ml poniendo en contacto la zeolita natural pre-tratada con un contenido en peso de 1, 5.5 y 10 g respectivamente, con 25 ml de solución de arsenato de sodio a diversas concentraciones (0.05, 0.275 y 0.5 mg/l) agitándose por tiempos de 5, 32.5 y 60 min con pH de 5, 7 y 9, el cual se ajustó utilizando soluciones de HNO₃ 1M y NaOH 1M. Las muestras se filtraron con papel filtro whatman No. 41. En la solución filtrada se analizó arsénico.

3.5. Isotermas de Adsorción

El estudio de las isotermas de adsorción se llevó a cabo a diferentes concentraciones iniciales de As(V) 0.05, 0.1 0.5 y 1 mg/l respectivamente. La masa del adsorbente, zeolita natural pre-tratada, se mantuvo constante en un 1 g, durante el experimento, con un volumen de 25 ml de solución de arsénico, tiempo de contacto de 2 semanas y temperatura promedio de 25°C.

CAPITULO 4

4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

4.1. Análisis de la Caracterización de la Zeolita Natural y Pre-tratada

4.1.1. Análisis de Composición Química

La zeolita natural utilizada en este trabajo consiste principalmente de chabazita $Ca_2[(AlO_2)_4(SiO_2)_8] \cdot 12H_2O$ proveniente del depósito “La Palma” ubicado en el Municipio de Divisaderos, Sonora, México. La zeolita natural se redujo de tamaño con una quebradora de quijada marca Leland Faraday de 170 X 135 mm, 5 HP y quebradora de cono de cabeza corta, marca General Electric de 222 mm, de 1 HP. El producto se tamizó para pasar por la malla #40 (0.424 mm) y retenerse en la malla #60 (0.24 mm) en una cribadora rotatoria portátil Rx-24.

La composición química de la zeolita natural (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP) se muestran en la Tabla 2. Se observa que los porcentajes de Al, Al_2O_3 y SiO_2 son muy similares para ZSP y ZP.

Tabla 2. Composición química de las zeolitas sin (ZSP) y con pre-tratamiento (ZP).

Zeolitas	Relación Si/Al % _w	Área Superficial (m ² /g)	CIC (Cmol (+)/Kg)	%SiO ₂	%Al	%Al ₂ O ₃
ZSP	3.29	202.94	92.9	48.10	6.77	12.80
ZP	3.42	61.25	82.5	43.72	6.22	11.75

También se muestra el área superficial la cual decrece considerablemente para ZP; asumiendo que hay una depositación en la zeolita de óxido de magnesio, ocupando ese espacio en la estructura y mejorando sus propiedades de adsorción [45].

Se muestra también en la Tabla 2, la capacidad de intercambio catiónico (CIC), observándose que la zeolitas tanto natural como pre-tratada, tiene un porcentaje muy favorable de lugares activos. Se considera un mineral con alto contenido de lugares activos aquel que presenta una capacidad de intercambio catiónico, mayor de 25 Cmol(+)/Kg [45].

Los sitios más activos de una zeolita es donde ocurre el intercambio de los átomos de aluminio que tienen la carga desbalanceada [27]. Es decir que al aumentar el contenido de aluminios disminuye la relación Si/Al y CIC se incrementa favorablemente. Por lo tanto la zeolitas pre-tratada y sin pre-tratar, se clasifican como de alta capacidad de intercambio catiónico.

4.1.2. Análisis de Rayos-X

Los análisis de difracción de rayos-X, Figura 6 (ZSP) que muestra a la zeolita natural, indica la presencia de chabazita ($\text{Ca}_2\text{Al}_4\text{Si}_8\text{O}_{24} \cdot 12\text{H}_2\text{O}$), como componente principal. En menor cantidad se encuentran heulandita ($\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Si}_7\text{O}_{18}) \cdot 6\text{H}_2\text{O}$) y otros componentes de cuarzo (SiO_2) y eronita ($\text{K}_{1.96}\text{Ca}_{3.56}(\text{Al}_{9.48}\text{Si}_{26.52}\text{O}_{72})(\text{H}_2\text{O})_{30.78}$). En cambio el análisis de difracción de rayos-X, Figura 6 (ZP) muestra a la zeolita pre-tratada, con apariencia no cristalina debido a la presencia de óxidos e hidróxidos amorfos que se incorporan durante el pre-tratamiento. El espectro muestra que hay cambio significativo en la forma cristalina, de la chabazita.

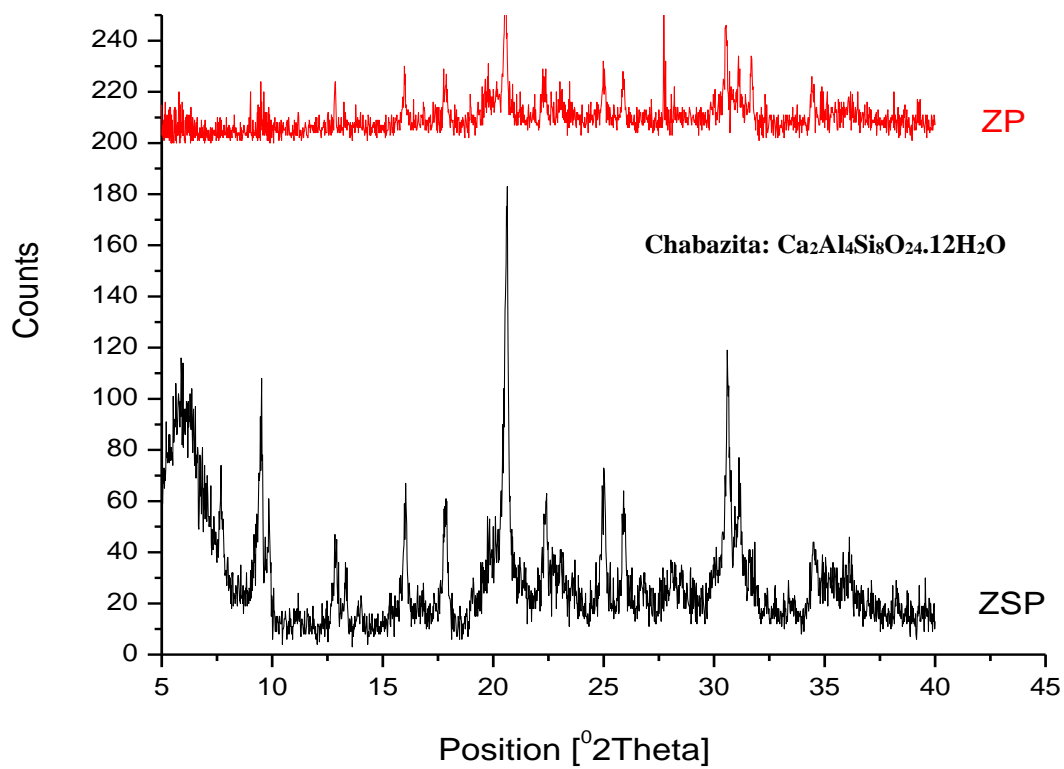


Figura 6. Difracción de rayos-X para zeolita natural chabazita (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP).

4.1.3. Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

Una imagen en MEB de la zeolita proporciona información sobre su estructura superficial, forma, distribución de los tamaños del cristal y también sobre la presencia de material amorfo [46].

En la Figura 7(a) se observa la chabazita natural en una escala de 100 μm , presentando una variación de tamaño de partículas con una forma estructural porosa y con diferentes cavidades en su estructura cristalina. También se muestra en la Figura 7(b), un diagrama de espectroscopía de rayos X por dispersión de energía (EDX), observando los elementos presentes en la zeolita natural y en la Tabla 3, se muestra el análisis semi-cuantitativo de los elementos.

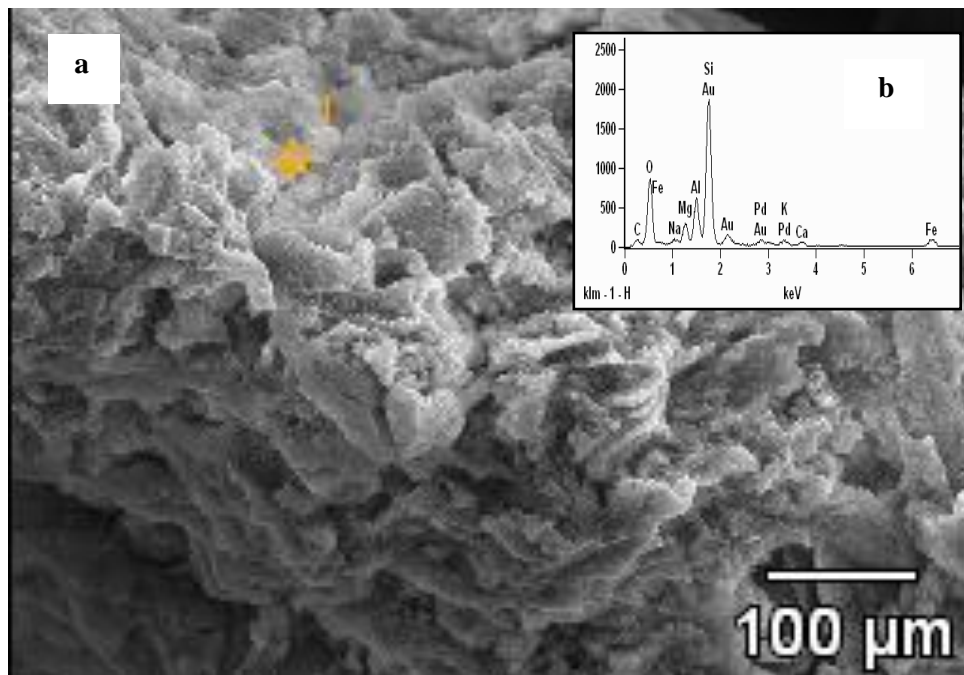


Figura 7. (a) Micrografía de MEB de zeolita natural. (b) Espectro EDX.

Tabla 3. Análisis semi-cuantitativo para zeolita natural

Elementos	Elementos	Error
Línea	%_w	%_w
C	9.46	+/-1.50
O	51.34	+/-0.82
Na	1.58	+/-0.19
Mg	0.54	+/-0.08
Al	7.61	+/-0.17
Si	25.11	+/-0.23
K	0.39	+/-0.04
Ca	2.64	+/-0.10
Fe	0.18	+/-0.05
Au	1.14	+/-0.27
Total	100	

En la Figura 8(a), se muestra el recuadro donde se llevo a cabo el análisis MEB de la zeolita pre-tratada. Se pueden apreciar partículas mas pequeñas y finas comparada con zeolita natural esto tomando en cuenta, que la escala se incremento para poder observar mejor la morfología.

Se muestra el análisis semi-cuantitativo de los elementos para zeolita pre-tratada en la Tabla 4, la cual no presenta grandes cambios en comparación con la zeolita natural. Sin embargo se observa un incremento de magnesio, tanto en el análisis semi-cuantitativo (Tabla 4), como en el espectro de EDX de la Figura 8(b). Este incremento de magnesio se asocia a la depositación de óxido de magnesio durante el pre-tratamiento.

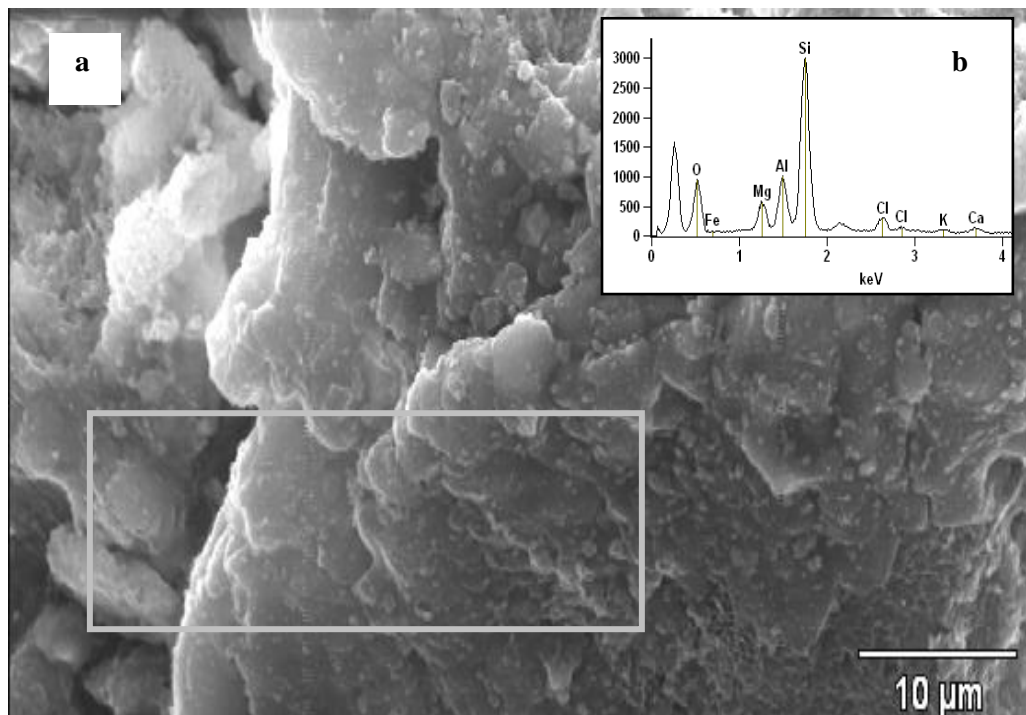


Figura 8. (a) Micrografía de MEB de zeolita pre-tratada. (b) Espectro EDX.

Tabla 4. Análisis semi-cuantitativo para zeolita pre-tratada

Elementos	Elementos	Error
Línea	%_w	%_w
O	47.59	+/-1.15
Mg	5.21	+/-0.18
Al	8.85	+/-0.26
Si	30.31	+/-0.28
Cl	2.95	+/-0.08
K	0.79	+/-0.10
Ca	1.20	+/-0.06
Fe	1.10	+/-0.18
Total	100	

4.1.4. Potencial Zeta

El potencial zeta determina la energía de interacción entre las partículas y su estabilidad. También es posible correlacionar al potencial zeta, con el comportamiento de sedimentación de sistemas coloidales y con la flotación de minerales. Cuanto mayor sea el potencial zeta, mayor estabilidad tendrá la solución [46,47].

En la Figura 9, se muestra un comportamiento muy similar para las dos zeolitas con respecto al potencial zeta en función del pH. Se puede decir que el tipo de cargas superficial de las partículas de las zeolitas presentan una densidad de carga negativa, por lo tanto aumentan la capacidad de carga. Conforme el pH disminuye se acerca al punto isoeléctrico que se encuentra en pH=2.5 para ZSP y pH=2 para ZP. También se observa que al incrementar el pH de las zeolitas, el potencial Zeta se hace más negativo hasta llegar a un mínimo en pH=5, donde permanece constante hasta pH=7 para el caso de ZSP y pH=6 para ZP. Posteriormente aumenta el potencial, hasta llegar a un potencial Zeta máximo, de -20mV para ZSP y -21mV para ZP aproximadamente. Con un comportamiento constante de potencial, en el rango de pH entre 9 y 11.

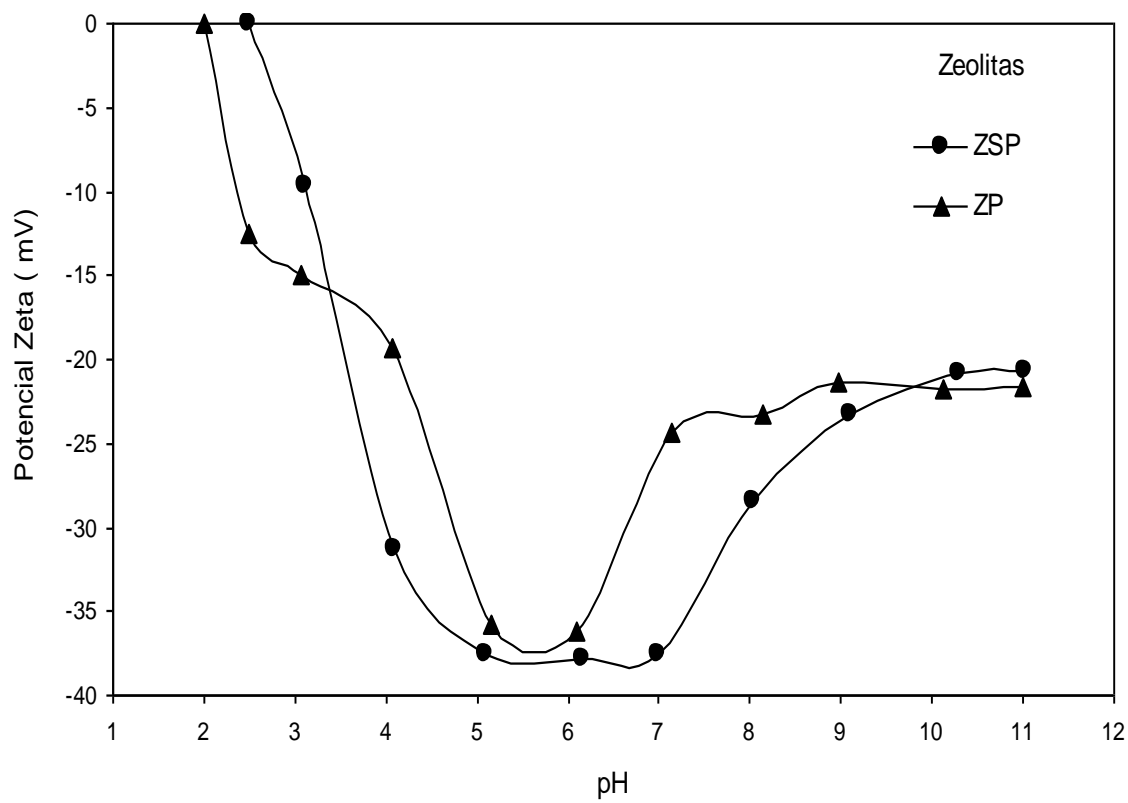


Figura 9. Potencial Zeta de la zeolita natural (ZSP) y pre-tratada (ZP), en función del pH, a una temperatura de ± 26.6 °C.

4.2. Adsorción de Arsénico

En la Figura 10, se muestra que la zeolita pre-tratada (ZP), tiene resultados muy favorables superiores al 90% de arsénico adsorbido. Se considera que la depositación de óxido de magnesio sobre la zeolita, contribuye a que se obtengan estos porcentajes. Así también se aprecia que el tiempo no tiene un efecto significativo, dado que la cinética de adsorción es muy rápida. Varios investigadores han reportado que el óxido de magnesio es un adsorbente muy eficiente para remover arsénico del agua. Sin embargo, si no se tiene un material que estabilice la reacción con el carbonato la eficiencia de adsorción disminuye [8].

Payne et al [39], reportan un estudio donde comparan la zeolita natural clinoptilolita y chabazita tratadas con hierro, indicando que el mejor adsorbente de As(V), fue la chabazita tratada con hierro; adsorbiendo aproximadamente un 50% con un tiempo de contacto de 48 h y 0.1 g del adsorbente.

Se puede observar, que los resultados del presente estudio son más favorables para la adsorción de arsénico en comparación con la investigación de Payne. Aunque se debe tomar en cuenta que varios factores son diferentes, como el tipo de yacimiento de la zeolita, la forma en que se pre-trató la zeolita, el compuesto con el que se pre-trató y las condiciones de adsorción.

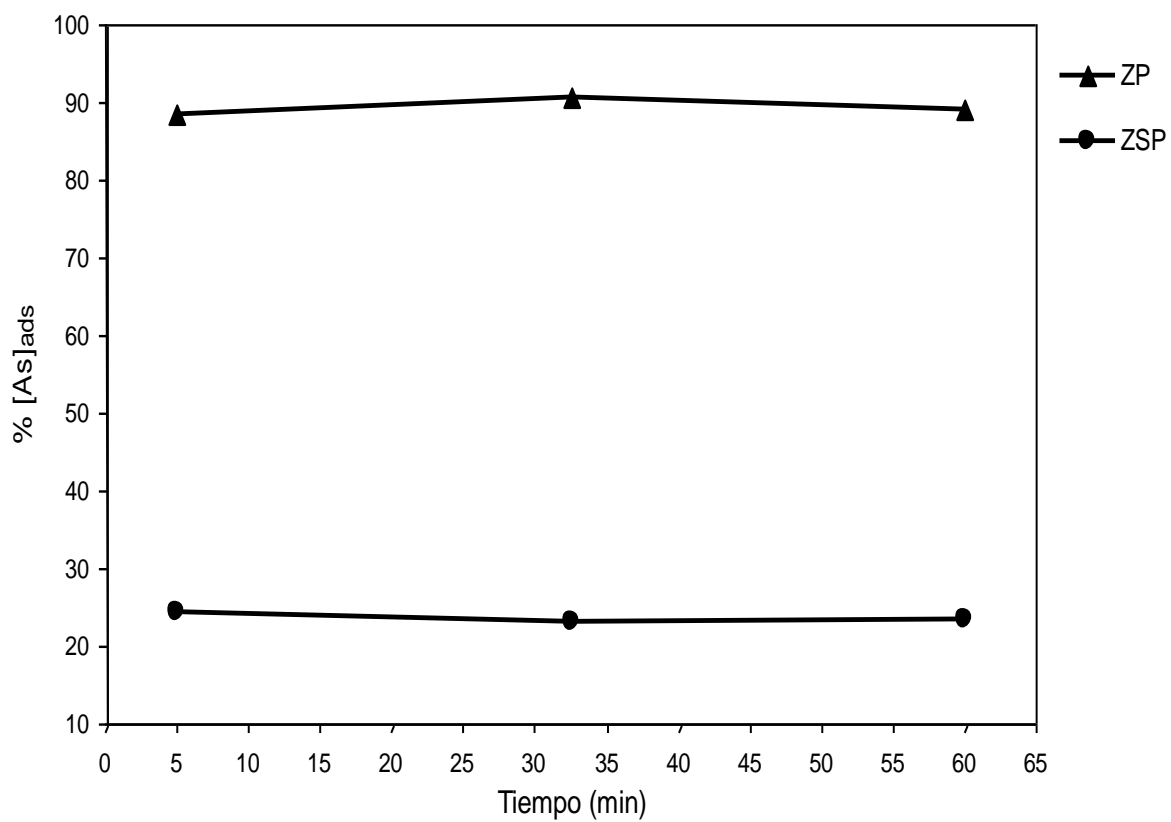


Figura 10. Efecto del tiempo de contacto con el porcentaje de arsénico adsorbido para zeolita natural (ZSP) y zeolita pre-tratada (ZP). Condiciones: 0.5 mg/l; zeolita 1g, pH= 7 y Temperatura: 25 °C.

4.2.1. Comportamiento de los Parámetros de Adsorción

En la Tabla 5, se muestran los parámetros, que se tomaron en cuenta para el estudio de adsorción para zeolita pre-tratada.

Tabla 5. Parámetros para la adsorción

pH	Arsénico Inicial (mg/l)	Relación S/L (g/l)	Tiempo (min)
5	0.05	40	5
7	0.275	220	32.5
9	0.5	400	60

En las Figuras 11, se muestra un análisis de predicción del programa estadístico JMP IN 5.1. Con la tendencia de los parámetros de adsorción: pH, $[As]_0$, Relación S/L y tiempo, con relación a la variable de respuesta ($\% [As]_{ads}$).

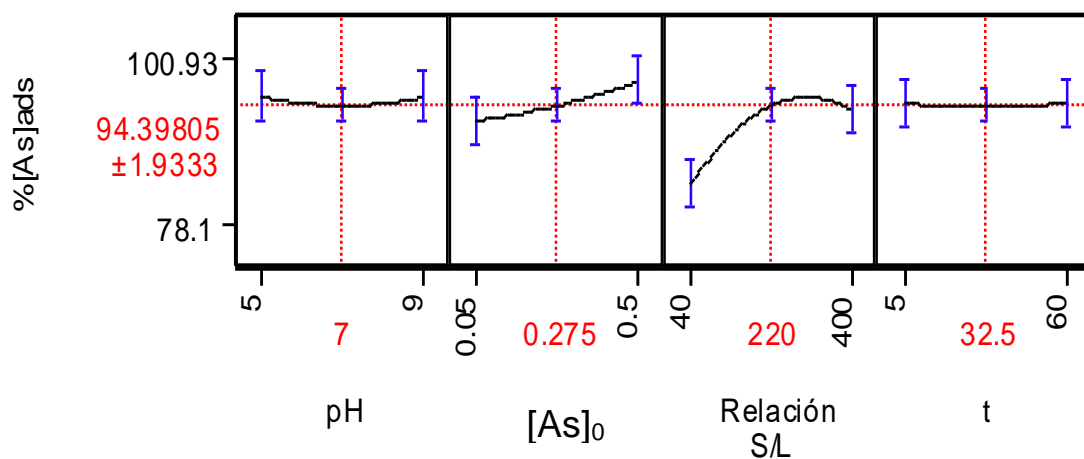


Figura 11. Análisis de predicción, para los parámetros de adsorción en el programa estadístico JMP IN 5.1 (Apéndice A.9).

La Figura 12, muestra que no hay un efecto significativo de pH con la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada. También se observa que a mayor concentración inicial de arsénico, la adsorción es mayor. En la bibliografía se reporta, que el As(V) permanece principalmente en la forma de H_2AsO_4^- en rangos de pH entre 3 y 6; mientras que HAsO_4^{2-} , predomina en valores de pH entre 8 y 10 [48]. En la región intermedia, en el rango de pH entre 6 y 8, ambas especie co-existe [49]. Se puede decir que ambas especie de H_2AsO_4^- y HAsO_4^{2-} , se adsorben efectivamente por la zeolita pre-tratada (ZP) en un rango de pH óptimo entre 5-9; considerando a este rango extenso para un funcionamiento práctico. Así también se han encontrado otros adsorbentes muy efectivos para el arsénico, en rangos de pH muy similares como la alúmina impregnada con La(III) y Y(III) con pH óptimo entre 6-8 y molibdato impregnado con pH óptimo entre 2-4 [48, 50].

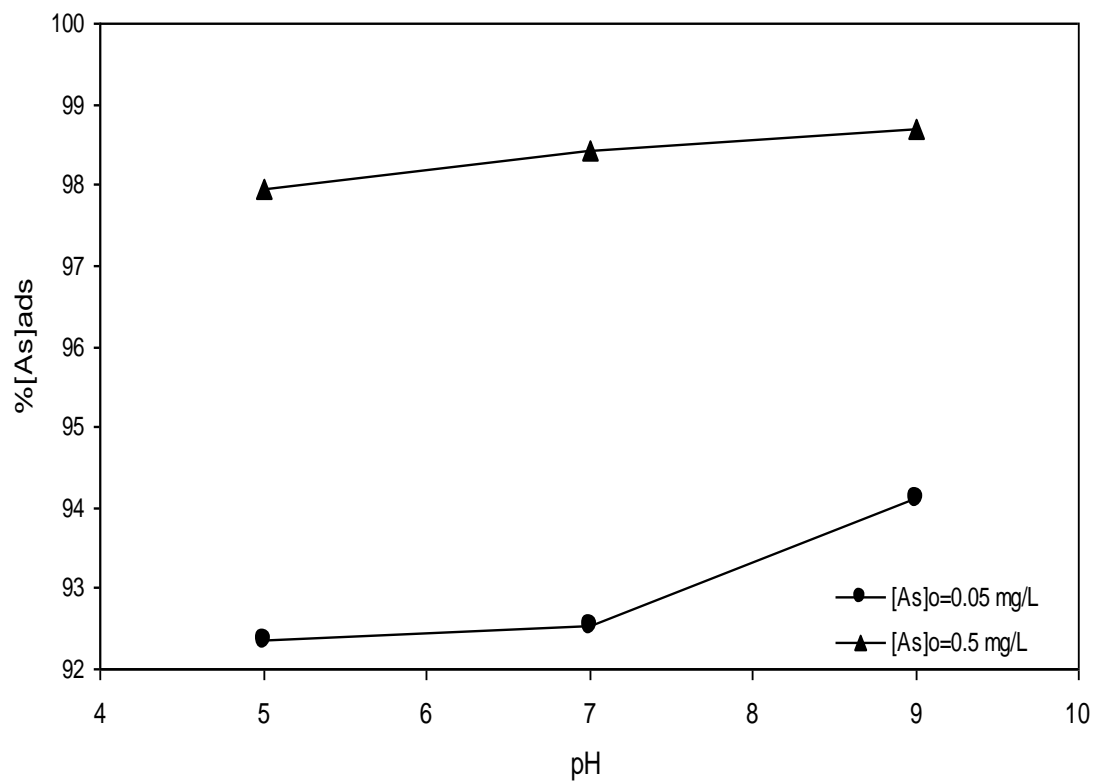


Figura 12. Efecto del pH, en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.

Con un tiempo de contacto de 60 min. y 1g de zeolita natural.

La Figura 13, muestra que el tiempo de contacto no tiene efectos significativos en la adsorción; se considera que la cinética de adsorción es muy rápida. Al igual que en la Figura 12, se observa un incremento en la adsorción con la concentración inicial de arsénico.

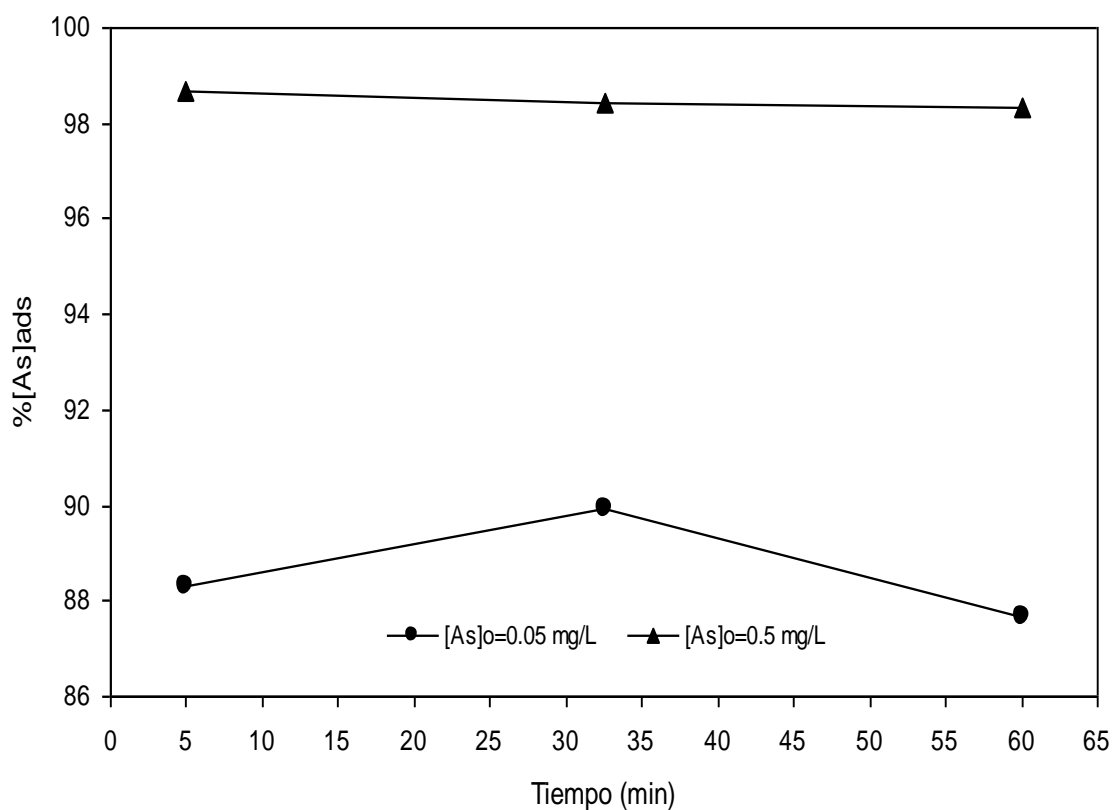


Figura 13. Efecto del tiempo de contacto en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.

La Figura 14, muestra que al incrementar las concentraciones iniciales de arsénico tiene un efecto muy significativo para la adsorción de arsénico en la zeolita pre-tratada. Observado también en la Figura 12 y 13 respectivamente.

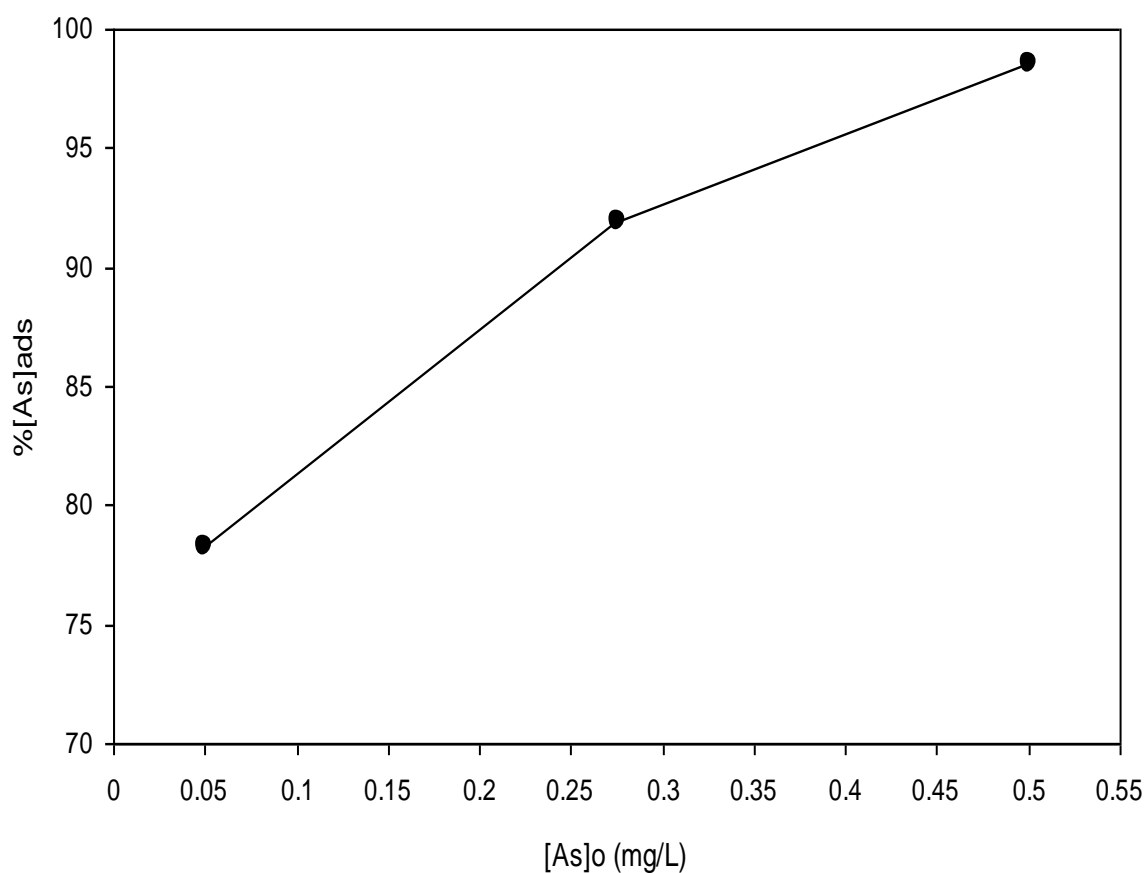


Figura 14. Efecto de las concentraciones iniciales en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.

En la Figura 15, se muestra que al incrementar la relación sólido/líquido, la adsorción de arsénico es mayor. Se observa que a valores mayores de 220 g/L de relación sólido/líquido, se llega a un máximo de adsorción, y permanece constante. También se indica, que al incrementar la concentración inicial de arsénico se alcanzan mayores eficiencias adsorción de arsénico.

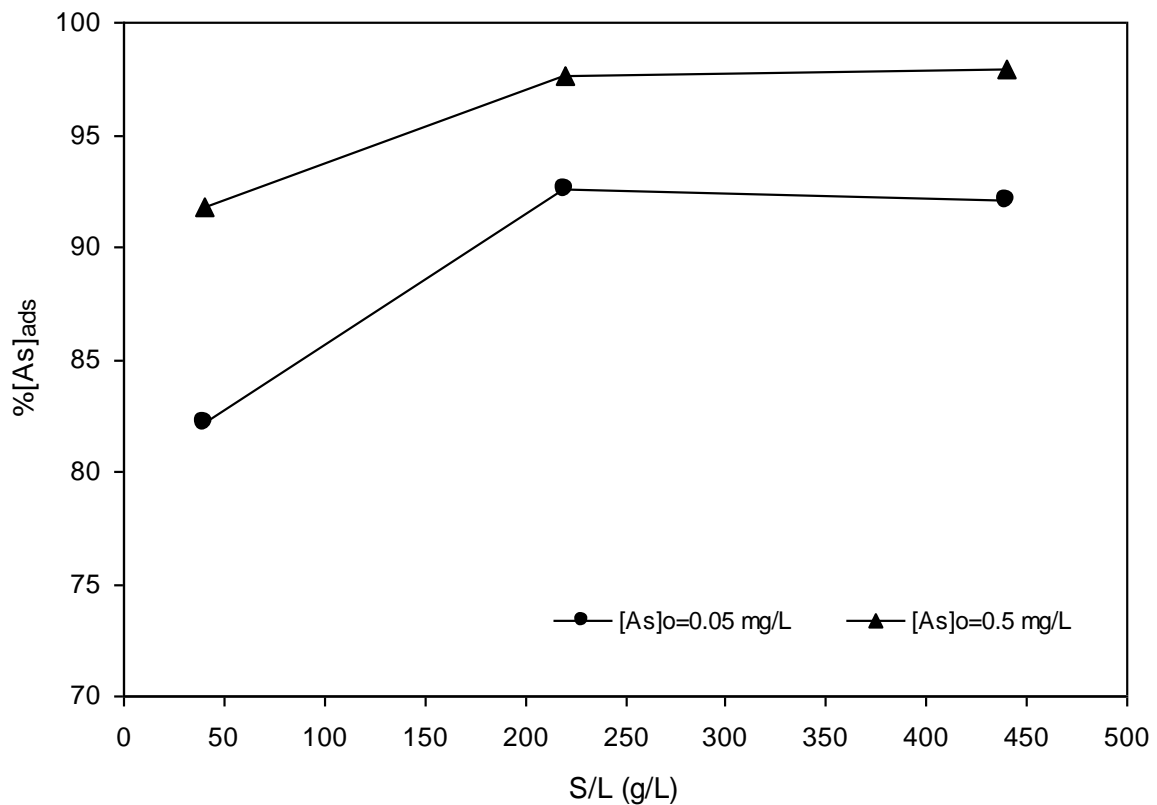


Figura 15. Efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.

En la Figura 16(a), se muestra una curva de nivel del programa estadístico JMP IN 5.1. Se puede observar que los valores de la respuesta van aumentando conforme los círculos se van cerrando llegando a una región óptima (RO) de mayor adsorción de arsénico para los factores cuantitativos más significativos ($x_2=[As]_0$ y $x_3=Relación\ S/L$). Así también, en la Figura 16(b) se muestra la representación geométrica del diseño de experimentos.

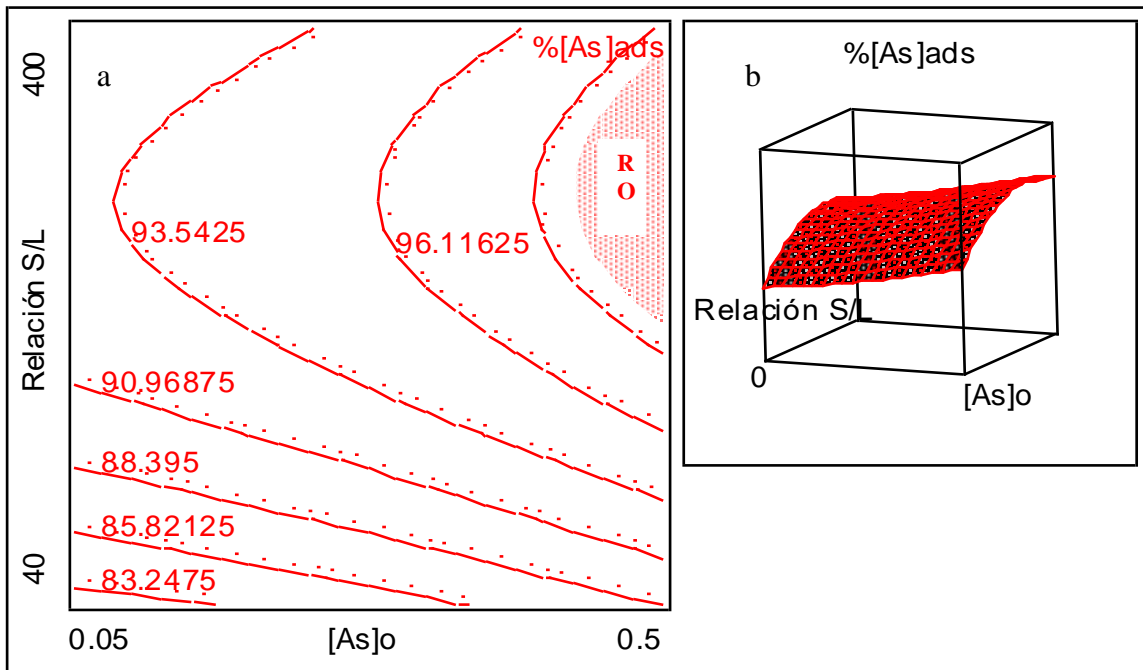


Figura 16. (a) Curva de nivel y (b) Representación geométrica del diseño de superficie de respuesta del programa JMP IN 5.1. (Apéndice A.10)

De la Tabla del Apéndice A (A.6. Parameter Estimates) podemos observar que la ecuación de superficie de respuesta de segundo orden, para los datos más significativos (menores de 0.05) es:

$$y = 94.39 + 2.67x_2 + 4.9x_3 - 5.59x_3^2 \quad (9)$$

4.3. Análisis de las Isotermas de Adsorción

En la Tabla 6, se muestra los parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y sus correspondientes coeficientes de correlación, para dos semanas de tiempo de contacto. Los datos experimentales se ajustan de mejor forma a la Isoterma de Freundlich (Figura 18). La constante de Freundlich K , esta relacionado principalmente con la capacidad de adsorción y $1/n$ es una función de la intensidad de adsorción.

Tabla 6. Parámetros de los modelos de Langmuir, Freundlich y sus correspondientes coeficientes de correlación.

Adsorbente	Modelo de Langmuir			Modelo de Freundlich		
	$b, l/mg$	$q_{max}, mg/g$	R^2	$K, mg/g$	$1/n$	R^2
Zeolita Pre-tratada	57.36	0.0067	0.838	20.17	0.705	0.943

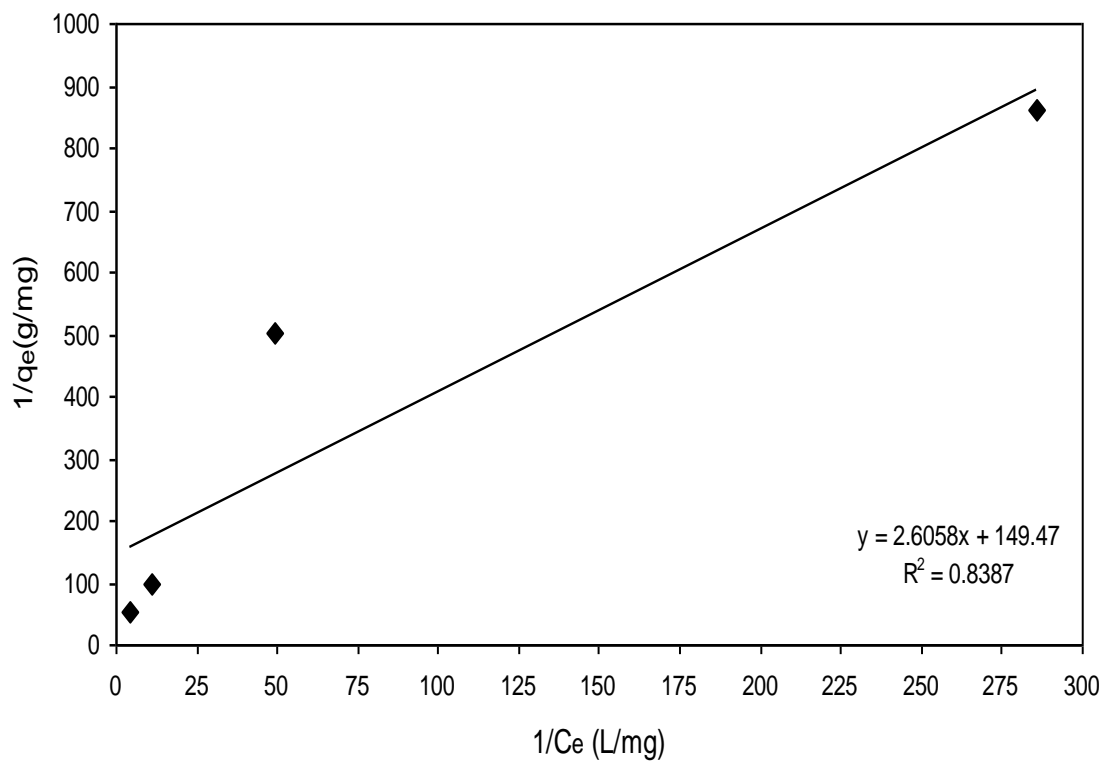


Figura 17. Isotherma de adsorción de Langmuir a las dos semanas de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada, a pH= 7 y $T = \pm 25^\circ\text{C}$.

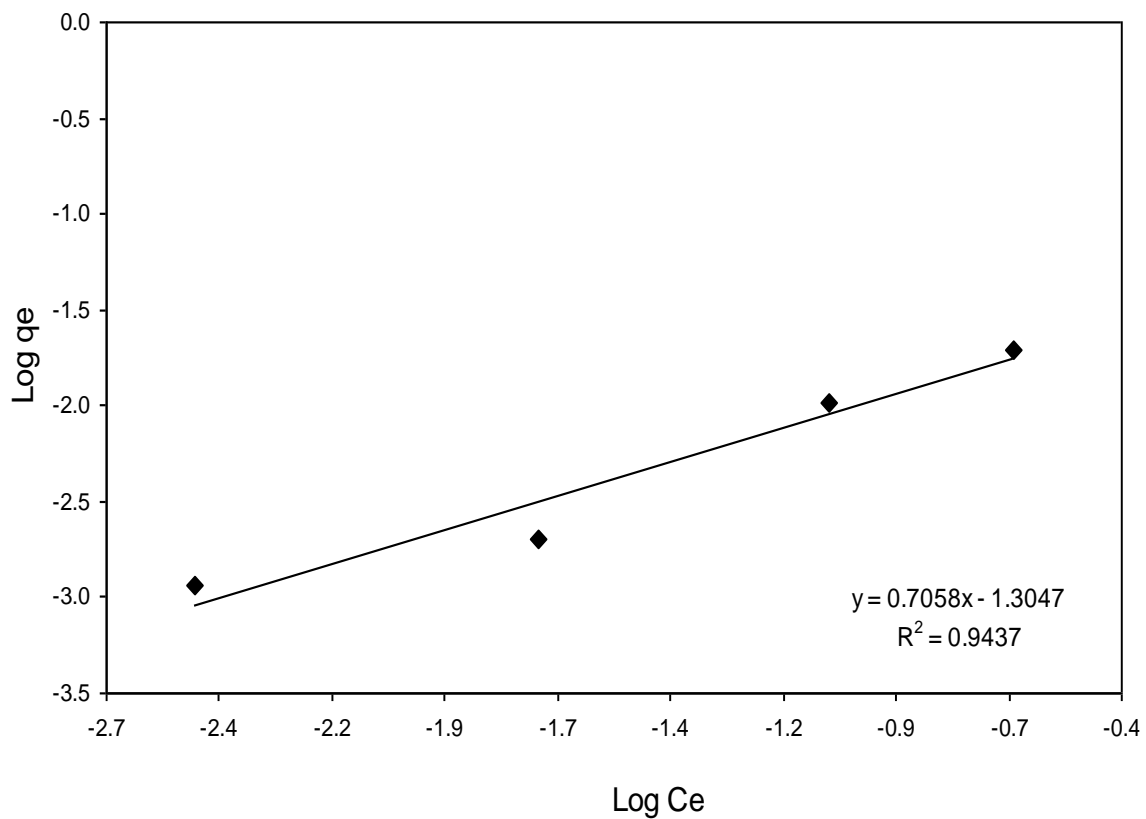


Figura 18. Isotherma de adsorción de Freundlich a las dos semanas de tiempo de contacto para zeolita pre-tratada, a pH=7 y $T = \pm 25$ °C.

CAPITULO 5

5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

5.1. Conclusiones

- La zeolita pre-tratada es un buen adsorbente de arsénico logrando más del 90% de adsorción.
- Se puede decir que la depositación de óxidos de magnesio sobre la zeolita es un factor muy significativo para la adsorción de arsénico.
- El diseño de experimentos realizado con el programa estadístico JMP IN 5.1, determinó que las concentraciones iniciales de arsénico y relación sólido/líquido son los parámetros más significativos para la adsorción de As.
- La relación sólido/líquido, después de 220 g/L no tiene un efecto significativo con respecto a la adsorción de arsénico.
- El tiempo de contacto no tiene un efecto significativo, dado que la cinética de adsorción es muy rápida.
- El efecto de pH se muestra no significativo con la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada.
- Los datos experimentales se ajustan de mejor forma a la Isoterma de Freundlich, alcanzando una capacidad de adsorción de 20.17 mg/g.

5.2. Recomendaciones

- Ampliar el estudio, para evaluar el comportamiento del pH durante el pre-tratamiento de la zeolita natural.
- Realizar experimentos en un proceso en continuo con la zeolita pre-tratada.
- Utilizar agua potable para evaluar el comportamiento de la zeolita pre-tratada.

APÉNDICE

A

Diseño de Experimentos del Programa JMP IN 5.1

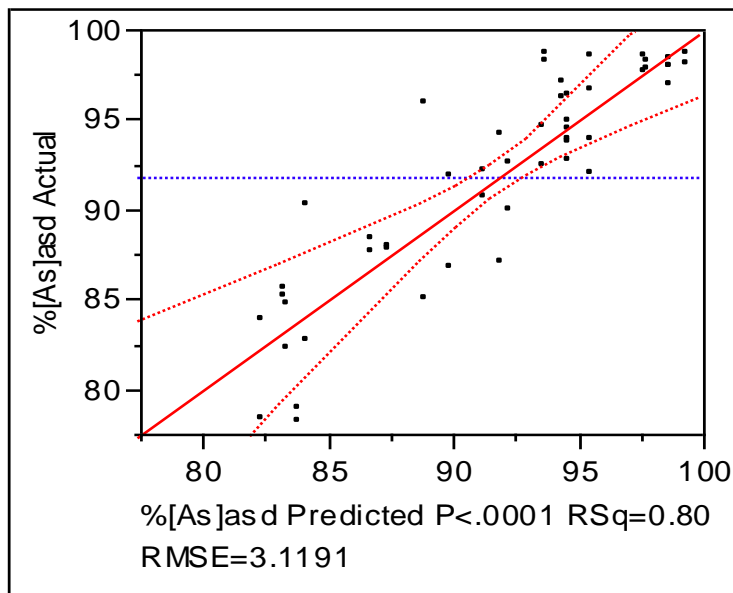
A.1. Tabla de diseño de experimentos en JMP IN 5.1

Modelo	pH	[As] _o (mg/l)	Relación S/L (g/l)	t (min)	%[As] _{ads}
---	5	0.5	40	5	87.6
+++	5	0.5	400	5	98.22
++++	5	0.5	400	60	97.95
0000	7	0.275	220	32.5	96.09
+++	5	0.5	40	60	87.89
+++	5	0.5	400	60	97.95
000a	7	0.275	220	5	96.3
+-+	9	0.05	400	5	87.01
+++	9	0.5	400	5	98.11
0000	7	0.275	220	32.5	96.97
+++	5	0.05	400	60	94.84
++++	9	0.5	400	60	96.92
+++	9	0.5	40	60	85.04
+++	5	0.05	400	60	93.66
+-	5	0.05	400	5	92.36
0a00	7	0.05	220	32.5	92.53
A000	5	0.275	220	32.5	91.93
+-	5	0.05	400	5	94.57
+-	9	0.5	40	5	91.76
00a0	7	0.275	40	32.5	78.81
A000	9	0.275	220	32.5	96.58
+++	5	0.05	40	60	82.63
000a	7	0.275	220	5	92.66
++++	9	0.5	400	60	98.35
+++	9	0.05	40	5	85.5
+-	5	0.5	40	5	88.29
+++	9	0.5	400	5	98.69
000A	7	0.275	220	60	93.79
+++	5	0.5	400	5	97.69
+++	9	0.05	40	5	85.16
00A0	7	0.275	400	32.5	98.25
0a00	7	0.05	220	32.5	89.92
+++	9	0.5	40	60	95.81
+++	5	0.5	40	60	87.69
00A0	7	0.275	400	32.5	98.65
+++	9	0.05	400	60	90.63
A000	9	0.275	220	32.5	98.41
+++	9	0.05	40	60	78.27
00a0	7	0.275	40	32.5	78.1
+++	9	0.05	400	60	92.11
+-	9	0.5	40	5	86.67

Modelo	pH	[As]o (mg/l)	Relación S/L (g/l)	t (min)	%[As]ads
---+	5	0.05	40	60	90.27
+++	9	0.05	40	60	83.84
++-	9	0.05	400	5	94.1
----	5	0.05	40	5	84.67
0A00	7	0.5	220	32.5	97.65
----	5	0.05	40	5	82.2
A000	5	0.275	220	32.5	93.89
0A00	7	0.5	220	32.5	98.41
000A	7	0.275	220	60	94.34

A.2. Response %[As]asd

Actual by Predicted Plot



A.3. Summary of Fit

RSquare	0.804597
RSquare Adj	0.726436
Root Mean Square Error	3.119114
Mean of Response	91.7946
Observations (or Sum Wgts)	50

A.4. Analysis of Variance

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Model	14	1402.0955	100.150	10.2941
Error	35	340.5105	9.729	Prob > F
C. Total	49	1742.6060		<.0001

A.5. Lack of Fit

Source	DF	Sum of Squares	Mean Square	F Ratio
Lack Of Fit	10	176.01249	17.6012	2.6750
Pure Error	25	164.49805	6.5799	Prob > F
Total Error	35	340.51054		0.0224
				Max RSq
				0.9056

A.6. Parameter Estimates
















Term	Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	94.398051	0.952328	99.12	<.0001
pH(5,9)&RS	-0.037222	0.519852	-0.07	0.9433
[As]o(0.05,0.5)&RS	2.6783333	0.519852	5.15	<.0001
Relación S/L(40,400)&RS	4.9961111	0.519852	9.61	<.0001
t(5,60)&RS	0.0116667	0.519852	0.02	0.9822
pH*[As]o	0.8328125	0.551387	1.51	0.1399
pH*Relación S/L	-0.379062	0.551387	-0.69	0.4963
[As]o*Relación S/L	0.1996875	0.551387	0.36	0.7194
pH*t	-0.415938	0.551387	-0.75	0.4557
[As]o*t	-0.003438	0.551387	-0.01	0.9951
Relación S/L*t	0.0646875	0.551387	0.12	0.9073
pH*pH	1.159774	1.382045	0.84	0.4071
[As]o*[As]o	0.584774	1.382045	0.42	0.6748
Relación S/L*Relación S/L	-5.590226	1.382045	-4.04	0.0003
t*t	0.229774	1.382045	0.17	0.8689

A.7. Effect Tests

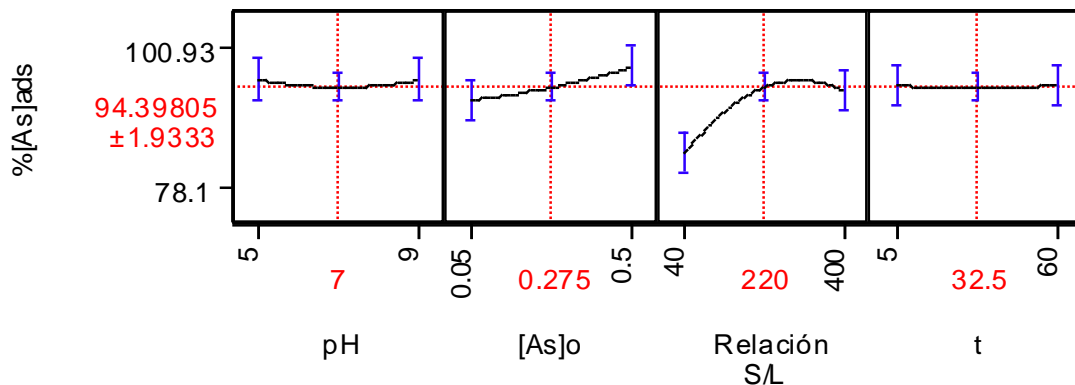
Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
pH(5,9)&RS	1	1	0.04988	0.0051	0.9433
[As]o(0.05,0.5)&RS	1	1	258.24490	26.5442	<.0001
Relación S/L(40,400)&RS	1	1	898.60054	92.3643	<.0001
t(5,60)&RS	1	1	0.00490	0.0005	0.9822
pH*[As]o	1	1	22.19445	2.2813	0.1399
pH*Relación S/L	1	1	4.59803	0.4726	0.4963

Source	Nparm	DF	Sum of Squares	F Ratio	Prob > F
[As]o*Relación S/L	1	1	1.27600	0.1312	0.7194
pH*t	1	1	5.53613	0.5690	0.4557
[As]o*t	1	1	0.00038	0.0000	0.9951
Relación S/L*t	1	1	0.13390	0.0138	0.9073
pH*pH	1	1	6.85118	0.7042	0.4071
[As]o*[As]o	1	1	1.74179	0.1790	0.6748
Relación S/L*Relación S/L	1	1	159.17585	16.3612	0.0003
t*t	1	1	0.26892	0.0276	0.8689

A.8. Scaled Estimates

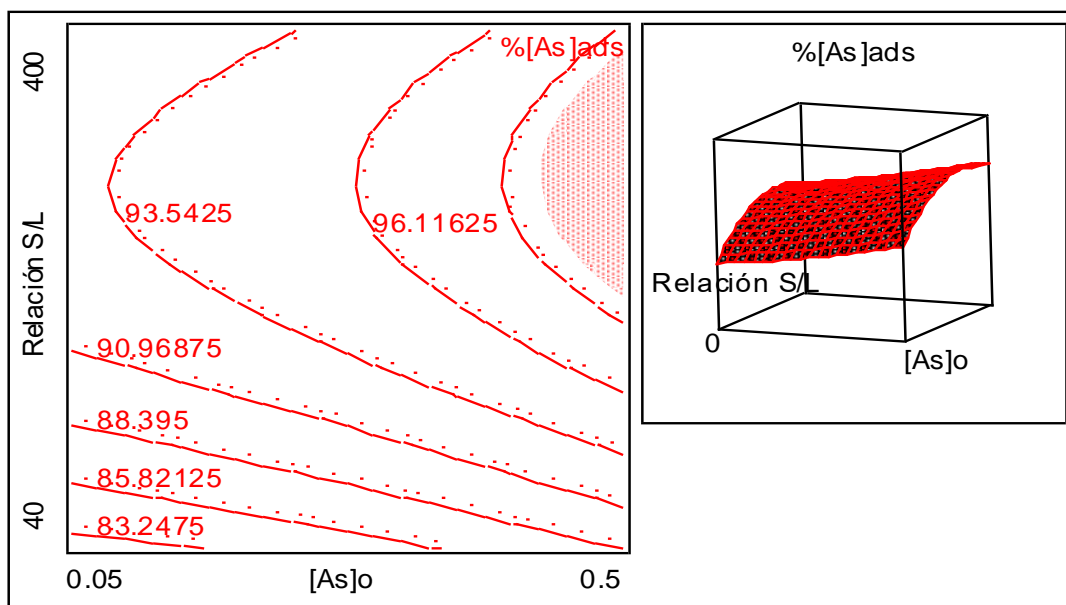
Term	Scaled Estimate	Plot Estimate	Std Error	t Ratio	Prob> t
Intercept	94.398051		0.952328	99.12	<.0001
pH(5,9)&RS	-0.037222		0.519852	-0.07	0.9433
[As]o(0.05,0.5)&RS	2.6783333		0.519852	5.15	<.0001
Relación S/L(40,400)&RS	4.9961111		0.519852	9.61	<.0001
t(5,60)&RS	0.0116667		0.519852	0.02	0.9822
pH*[As]o	0.8328125		0.551387	1.51	0.1399
pH*Relación S/L	-0.379062		0.551387	-0.69	0.4963
[As]o*Relación S/L	0.1996875		0.551387	0.36	0.7194
pH*t	-0.415938		0.551387	-0.75	0.4557
[As]o*t	-0.003438		0.551387	-0.01	0.9951
Relación S/L*t	0.0646875		0.551387	0.12	0.9073
pH*pH	1.159774		1.382045	0.84	0.4071
[As]o*[As]o	0.584774		1.382045	0.42	0.6748
Relación S/L*Relación S/L	-5.590226		1.382045	-4.04	0.0003
t*t	0.229774		1.382045	0.17	0.8689

A.9. Prediction Profiler



A.10. Contour Profiler

Horiz	Vert	Factor	Current X	Response	Contour	Current Y	Lo Limi	Hi Limi
<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	pH	8.4814815	%[As]ads	98.107264	97.580491	50	98.69
<input checked="" type="radio"/>	<input type="radio"/>	[As] _o	0.4					
<input type="radio"/>	<input checked="" type="radio"/>	Relación S/L	245					
<input type="radio"/>	<input type="radio"/>	t	32.5					



APÉNDICE

B

Tablas de Resultados Experimentales

Tabla B.1. Datos de potencial Zeta de la zeolita natural y pre-tratada en función de pH para la Figura 9.

	pH	Potencial zeta (mV)
ZSP	2.489	0
	3.111	-9.665
	4.086	-31.3
	5.102	-37.6
	6.157	-37.85
	6.996	-37.55
	8.032	-28.4
	9.102	-23.2
	10.295	-20.85
	11.016	-20.7
ZP	2.000	0
	2.496	-12.5
	3.069	-14.95
	4.065	-19.3
	5.146	-35.8
	6.100	-36.2
	7.136	-24.3
	8.137	-23.25
	8.968	-21.35
	10.131	-21.8
11.003	-21.65	

Tabla B.2. Datos del efecto del tiempo de contacto con el porcentaje de arsénico adsorbido para zeolita natural (ZSP) y pre-tratada (ZP) de la Figura 10.

ZSP		ZP	
t (min)	%[As] _{ads}	t (min)	%[As] _{ads}
5	24.29	5	88.53
32.5	23.23	32.5	90.5
60	23.34	60	89.11

Tabla B.3. Datos del efecto de pH en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada de la Figura 12.

[As] ₀ = 0.05 mg/L		[As] ₀ = 0.5 mg/L	
pH	% [As] _{ads}	pH	% [As] _{ads}
5	92.36	5	97.95
7	92.53	7	98.41
9	94.10	9	98.69

Tabla B.4. Datos del efecto del tiempo de contacto en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada de la Figura 13.

[As] ₀ = 0.05 mg/L		[As] ₀ = 0.5 mg/L	
t (min)	% [As] _{ads}	t (min)	% [As] _{ads}
5	88.29	5	98.69
32.5	89.92	32.5	98.41
60	87.69	60	98.35

Tabla B.5. Datos del efecto de las concentraciones iniciales en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada de la Figura 14.

[As] ₀ (mg/L)	% [As] _{ads}
0.05	78.27
0.275	91.93
0.5	98.6

Tabla B.6. Datos del efecto de la relación sólido/líquido en la adsorción de arsénico para zeolita pre-tratada de la Figura 15.

[As] ₀ = 0.05 mg/L		[As] ₀ = 0.5 mg/L	
S/L (g/L)	% [As] _{ads}	S/L (g/L)	% [As] _{ads}
40	82.203	40	91.760
220	92.539	220	97.650
440	92.118	440	97.959

Tabla B.7. Datos de la Isoterma de adsorción de Langmuir para zeolita pre-tratada de la Figura 17.

(Modelo Langmuir)	
1/C _e	1/q _e
285.71	860.22
49.26	501.88
11.24	97.32
4.35	51.95

Tabla B.8. Datos de la Isoterma de adsorción de Freundlich para zeolita pre-tratada. de la Figura 18.

(Modelo Freundlich)	
Log C _e	Log q _e
-2.5	-2.93
-1.7	-2.70
-1.1	-1.99
-0.6	-2

BIBLIOGRAFÍA

- [1] M.L. Rivera, y M. Piña, Tratamiento de agua para remoción de arsénico mediante adsorción sobre zeolita natural acondicionada, Instituto Mexicano de Tecnología del Agua., Morelos, 2005, pp. 1-3.
- [2] A.A. Carbonell, F.M Burló, J.J. Matalx, Arsénico en el sistema suelo-planta significado ambiental., Alicante, España, 1995, pp. 19-95.
- [3] N. Fiol, I. Villaescusa, Adsorción de Cu(II) y Pb(II) de disoluciones acuosas y residuos de pinyol de oliva, Departamento de Ingeniería Química Agraria y Tecnología Agroalimentaria., Tesina, Gerona, 2001, pp. 12-13.
- [4] P.W. Lankford, W.W. Eckenfelder, Toxicity reduction in industrial effluents, printed by van nostrand reinhold., New York, 1992, pp.18-34 y 98-125.
- [5] J.R. Ochoa, Electrosíntesis y electrodiálisis. Fundamentos, aplicaciones tecnológicas y tendencias, primera ed., McGraw-Hill, Madrid, 1996.
- [6] R. Goel, S.K. Kapoor, K. Misra, R.K. Sharma, Removal of arsenic from water by different adsorbents, Indian J. Chem. Tech. 11 (2004) 518-525.
- [7] M.C. D'Ambrosio, Evaluación y selección para tecnologías disponibles para la remoción de arsénico. II° Seminario Hispano-Latinoamericano sobre temas actuales de hidrología subterránea y IV° Congreso Hidrogeológico Argentino., Argentina, 2005, pp. 1-11.
- [8] R.C. Moore, K. Holt, H. Zhao, F. Salas, A. Hasan, D. Lucero, Sorption of arsenic from drinking water to Mg(OH)₂, Sorrel's cements, and zirconium doped materials, Sand Report, Sandia National Laboratories., New Mexico, 2002, pp. 7-11.
- [9] F. Cortés, A. Sosa, L. García, Solución al problema de arsénico en La Comarca Lagunera por ósmosis inversa, Panorama., 1986, pp. 11-25.
- [10] E.A. García, M.A. Armienta, Distribución de arsénico en sedimentos fluviales a lo largo de río Tolimán, Zimapán, Instituto Nacional de Geoquímica; Acta 2 INAGEQ., Hidalgo, 1996, pp. 327-329.
- [11] O.S. Thirunavukkarasu, T. Viraraghavan, K.S. Subramanian, S. Tanjore, Organic arsenic removal from drinking water, Urban Water. 7 (2002) 415-421.
- [12] J. Lillo, Peligros geoquímicas: arsénico de origen natural en las aguas, Escuela Superior de Ciencias Experimentales y Tecnológicas., Madrid, 2004, pp.1-2.

- [13] <http://www.miliarium.com/Monografias/Arsenico/Toxicidad/Toxicidad.asp>
- [14] WHO, Guidelines for drinking water quality, World Health Organisation., Geneva, 2004, pp. 515.
- [15] EPA, Office of Ground water and drinking water, implementation guidance for the arsenic rule., USA, 2001, pp. 6976–7066.
- [16] European Union, Directive 98/83/CE relative to human drinking water quality, Official Journal of European Communities L330.,1998, pp.32-54
- [17] Norma Chilena Oficial N°409/1 Of. N°84. Agua Potable I: Requisitos. Aprobada por el Ministerio de Salud mediante Decreto Supremo N°11, 1984.
- [18] Bureau of Indian Standards 10500: 1991, Amendment II, 2003.
- [19] Norma Oficial Mexicana. Salud Ambiental. Agua para uso y consumo humano. Límites permisibles de calidad y tratamientos a que debe someterse el agua para su potabilización, NOM-127-SSA1-1994.
- [20] M. Pourbaix, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions. National association of Corrosion Engineers, segunda ed., Houston, Texas,1974.
- [21] W.R Cullen, KJ. Reimer, Arsenic speciation in the environment, Chem. Rev. 89 (1989) 713-764.
- [22] D. Mohan, C.U. Pittman, Arsenic removal from water/wastewater using adsorbents- a critical review, J. Hazard. Mater. 142 (2007) 1–53.
- [23] G. Tchobanoglous, F.L. Burton, Wastewater engineering: Treatment, disposal and reuse, tercera ed., McGraw-Hill, New York, 1991, 318–324.
- [24] S.M. Saad, S. Nasser, H.A. Awaad, Removal of chromium (VI) from wastewater using Sorrel's cement, J. Rad. Nuc. Chem. 269 (2006) 135-140.
- [25] I. Langmuir, The Adsorption of gases on plane surfaces of glass, Mica and Platinum, J. Am. Chem. Soc. 40 (1918) 1361–1403.
- [26] R.D. Letterman., Calidad y tratamiento del agua. Manual de suministro de agua comunitaria, Technical ed., McGraw Hill, Madrid, 2002, 834-835.
- [27] R.R. Leyva, M.A. Sánchez, M.V. Hernández, R.M. Guerrero, Remoción de metales pesados de solución acuosa por medio de clinoptilolitas naturales, Rev. Int. Contam. Amb. 17 (2001) 129-136.

- [28] http://www.uclm.es/users/higuera/MGA/Tema09/Tema_09_OtrosMin_1.
- [29] <http://minerals.usgs.gov/minerals/pubs/commodity/zeolites/>.
- [30] A. Curi, J.V. Wilmer Granda, M.L. Hernán, T.S. Wilson, Las zeolitas y su aplicación en la descontaminación de efluentes mineros, *Inf. Tecnol.*, Preto, Brasil, 2006, pp.111-118.
- [31] R.H. Olson, *Zeolites Industrial Minerals*, Society of Mining Metallurgy and Exploration, Inc. Littleton, CO. 1994, pp. 1311-1333.
- [32] M.P. Elizalde, J. Mattusch, R. Wennrich, Arsenic speciation analysis in solutions treated with zeolites, *Microchim Acta.*, Austria, 151 (2005) 257-262.
- [33] N.Y. Chen, T.E. Degnan, Industrial catalytic applications of zeolites. Catalytic processes that use zeolites continue to grow rapidly because zeolites are more stable and gasoline-selective than silica-alumina, *Chem. Eng. Prog.* 84 (1988) 32-41.
- [34] J. Ferguson, J. Gavis, A review of the arsenic cycle in natural water. *Water research* Pergamon press. 6 (1972) 1259-1274.
- [35] C. Mirodatos, P. Pichat, D. Barthomeuf, Generation of catalytically active acidic OH groups upon CO₂ neutralization of basic sites in Mg- and Ca-Y zeolites, *J. Phys. Chem.* 80 (1976) 1335-1342.
- [36] M.J. Gómez, Síntesis, caracterización y aplicaciones de zeolitas básicas. Memoria de la Facultad de CC. Químicas; Complutense, Madrid, 2001, pp. 25-28.
- [37] R.R. Leyva, M.S. Berber, J.B. Mendoza, A. Aragón, Intercambio iónico de Pb(III) en solución acuosa sobre clinoptilolita modificada por intercambio catiónico, *Rev. Soc. Quím.* 48 (2004) 130-136.
- [38] M.J. Zamzow, B.R. Eichbaum, K.R. Sandgren, D.E. Shanks, Removal of heavy metals and other cations from waste water using Zeolitas, *Sep Sci. Technol.* 25 (1990) 1555-1569.
- [39] K.B. Payne, T.M. Abdel-Fattah, Adsorption of arsenate and arsenite by iron treated activated carbon and zeolite: Effects of pH, temperature, and ionic strength. *J. Environ. Sci. Heal.* 40 (2005) 723-749.
- [40] V. Petkova, M.L. Rivera, M. Piña, M. Avilés, S. Pérez, Evaluación de diversos minerales para la remoción de arsénico de agua para consumo humano, *Instituto Mexicano de Tecnología del Agua.* 73 (1997) 19-43-81.

- [41] D.C. Montgomery, *Diseño y análisis de experimentos*, Segunda ed., Limusa, 2002, pp.10-13 y 472 -512.
- [42] G.E. Box, K.G. Wilson, On the experimental attainment of optimum conditions, *J. Royal Statist. Soc. B13* (1951) 1-45.
- [43] G. Figueroa. Optimización de una superficie de respuesta utilizando JMP IN, *Mosaicos Matemáticos.*, Sonora, 2003, pp. 17-23.
- [44] Norma Oficial Mexicana-021-SEMARNAT-2000. Que establece las especificaciones fertilidad, sanidad y clasificación de suelos, estudio, muestreo y análisis. AS-12: Capacidad de intercambio catiónico y cationes intercambiables en suelos neutros; México, 2002, pp. 31-35.
- [45] S. Kesraoui-Ouki, C.R. Cheeseman, R. Perry, Effects of conditioning and treatment of chabazite and clinoptilolite prior to lead and cadmium removal, *Environ. Sci. Tech.* 27 (1993) 1108-1116.
- [46] R.J. Hunter, "Zeta Potential in Colloid Science" Principles and applications, Academic ed., Press, 1981, pp. 219-239.
- [47] <http://www.lenntech.com/espanol/potential-zeta.htm>.
- [48] S.A. Wasay, S. Tokunaga, S.W. Park, , *Sep. Sci. Technol.* 31 (1996b) 1501.
- [49] Y.H. Xu, T. Nakajima, A. Ohki, Adsorption and removal of arsenic(V) from drinking water by aluminum-loaded Shirasu-zeolite. *J. Hazard. Mater.* 92 (2002) 275-287.
- [50] L. Dambies, E. Guibai, A. Roze, *Colloids Surfaces, Physico. Chem. Eng. Aspects.* 170 (2000) 19.